

UNIVERSIDADE FEDERAL DO ESPIRITO SANTO
CENTRO TECNOLÓGICO
PROGRAMA DE PÓS GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA CIVIL

LARISSA HELENA CARNIELLI HOWAT RODRIGUES

ANÁLISE DA INCORPORAÇÃO DO RESÍDUO DO BENEFICIAMENTO DE ROCHAS
ORNAMENTAIS TRATADO TERMICAMENTE NA COMPOSIÇÃO DO CIMENTO
PORTLAND

VITÓRIA

2018

UNIVERSIDADE FEDERAL DO ESPÍRITO SANTO

CENTRO TECNOLÓGICO

PROGRAMA DE PÓS GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA CIVIL

LARISSA HELENA CARNIELLI HOWAT RODRIGUES

ANÁLISE DA INCORPORAÇÃO DO RESÍDUO DO BENEFICIAMENTO DE ROCHAS
ORNAMENTAIS TRATADO TERMICAMENTE NA COMPOSIÇÃO DO CIMENTO
PORTLAND

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil do Centro Tecnológico da Universidade Federal do Espírito Santo, como requisito parcial para obtenção do título de Mestre em Engenharia Civil, na área de concentração Construção Civil.
Orientadora: Prof^a. Dr^a. Geilma Lima Vieira

VITÓRIA

2018

LARISSA HELENA CARNIELLI HOWAT RODRIGUES

ANÁLISE DA INCORPORAÇÃO DO RESÍDUO DO BENEFICIAMENTO DE ROCHAS
ORNAMENTAIS TRATADO TERMICAMENTE NA COMPOSIÇÃO DO CIMENTO
PORTLAND

Dissertação de Mestrado apresentada ao
Programa de Pós-Graduação em Engenharia
Civil do Centro Tecnológico da Universidade
Federal do Espírito Santo, para obtenção do título
de Mestre em Engenharia Civil, área de
concentração Construção Civil.

COMISSÃO EXAMINADORA

Prof^a. Dr^a. Geilma Lima Vieira
Universidade Federal do Espírito Santo
Orientadora

Prof^a. Dr^a. Maristela Gomes da Silva
Universidade Federal do Espírito Santo
Examinadora interna

Prof^a. Dr^a. Ing. Georgia Serafim Araújo
Instituto Federal do Espírito Santo
Examinadora Externa

RODRIGUES, Larissa Helena C. H.

Análise da incorporação do resíduo do beneficiamento de rochas ornamentais tratado termicamente na composição do cimento portland; Larissa Helena Carnielli Howat Rodrigues. – 2018. 129 f.

Orientadora: Geilma Lima Vieira.

Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) – Universidade Federal do Espírito Santo, Centro Tecnológico.

1. Cimento Portland. 2. Resíduo de rochas ornamentais. 3. Atividade pozolânica.

I. RODRIGUES, Larissa Helena C. H. II. Universidade Federal do Espírito Santo.

III. Título

“Inteligência é a capacidade de se adaptar a mudança”

Stephen Hawking

AGRADECIMENTOS

Gostaria de agradecer a minha orientadora Prof^a Geilma Lima Vieira pelas conversas, ensinamentos, paciência nos questionamentos e o total apoio quando necessário.

Agradeço aos meus familiares, sempre presentes. Ao meu esposo Rodrigo pelo braço direito, pela paciência e apoio contínuo. Aos meus pais e minha irmã por todo o incentivo e ensinamentos.

Aos técnicos do Laboratório de Ensaio em Materiais de Construção LEMAC-UFES, agradeço a disposição e empenho na realização de grande parte dos ensaios desta pesquisa.

Aos laboratórios LPT – Laboratório de Plasma Térmico pela disponibilidade aos ensaios de MEV e o LCM – Laboratório de materiais carbonosos e cerâmicos pela realização do ensaio de DRX. Também agradeço à empresa Lafarge/Holcim pela doação dos materiais essenciais a realização desta pesquisa.

Aos colegas do mestrado Sérgio, Max, Julia, Roberta e Carol por estarem de alguma forma presentes. Muitas conversas e conselhos foram essenciais para os resultados desta pesquisa.

Aos meus eternos amigos que sempre acreditaram e me apoiaram!

A CAPES, pelo apoio financeiro a esta pesquisa.

E a Deus por me guiar a mais uma conquista.

RESUMO

RODRIGUES, Larissa Helena C. H. **Análise da incorporação do resíduo do beneficiamento de rochas ornamentais tratado termicamente na composição do cimento Portland**. 2018. 129 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) – Universidade Federal do Espírito Santo, Centro Tecnológico. Vitória, ES. 2018.

No Brasil, em especial no estado do Espírito Santo, a mineração de rochas ornamentais atinge uma das principais atividades econômicas, gerando toneladas de resíduos provenientes deste processo de beneficiamento. Este trabalho teve como objetivo avaliar o potencial do resíduo de beneficiamento de rochas ornamentais tratado termicamente como material de substituição parcial na produção do cimento Portland. Para análise das propriedades do Cimento Portland composto produzido, neste trabalho chamado de CP II R, foram realizados os ensaios de finura, superfície específica, expansibilidade, tempo de pega, resistência mecânica e análises químicas, normatizados pela Associação Brasileira de Normas Técnicas - ABNT, e ensaios complementares de microscopia e microestrutura. Os teores de substituição do resíduo foram de 6%, 10% e 14% em massa de clínquer, tendo como referenciais as misturas de 0% e o CP II Z-32 comercializado. Os cimentos CP II R em todos os teores de incorporação do resíduo apresentaram valores que atenderam aos critérios da norma viabilizando o uso do RBRO_{TT} na composição do cimento Portland composto. As características predominantes foram as partículas finas, ricas em sílica e alumina. Os resultados mecânicos apontaram para uma resistência à compressão superior a 65MPa aos 120 dias e as análises complementares demonstraram matrizes coesas com a observância de todos os elementos das fases da hidratação. O CP II R-14% foi o teor ótimo encontrado nesta pesquisa.

Palavras-chave: Cimento Portland, resíduo de rochas ornamentais, atividade pozolana.

ABSTRACT

RODRIGUES, Larissa Helena C. H. **Analysis of the incorporation of the thermally treated ornamental rock residue into the Portland cement composition** 2018. 129 f. Dissertation (Master in Civil Engineering) - Universidade Federal do Espírito Santo, Centro Tecnológico. Vitória, ES. 2018.

In Brazil, especially in the state of Espírito Santo, ornamental rock mining reaches one of the main economic activities, generating tons of waste from this beneficiation process. The objective of this work was to evaluate the potential of the thermally treated ornamental rock residue as a partial replacement material in the Portland cement production. For the analysis of the properties of Portland cement produced in this work called CP II R, the tests of fineness, specific surface, expandability, setting time, mechanical strength and chemical analyzes were carried out by the Brazilian Association of Technical Standards - ABNT, and complementary mineralogical and microstructural tests. The residual substitution contents were 6%, 10% and 14% by mass of clinker, using as reference the mixtures of 0% and CP II Z-32 marketed. The CP II R in all contents of the residue presented values that met the criterion of the standard making possible the use of RBRO_{TT} in the composite Portland Cement composition. Physically it presented fine particles with chemical composition rich in silica and alumina. The mechanical results indicated a resistance greater than 65MPa at 120 days and the complementary analyzes demonstrated cohesive matrices with the observance of all elements of the phases of hydration. The CP II R-14% was the optimum content found in this research.

Key words: Portland cement, residue of ornamental rocks, pozolana.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Produção de cimento por região mundial em mil toneladas	20
Figura 2 - Consumo aparente de cimento no Brasil em milhões de toneladas.....	20
Figura 3 - Processo de fabricação do cimento.	28
Figura 4 – Fotomicrografia de uma amostra de clínquer Portland.....	32
Figura 5 - Curvas de evolução da resistência mecânica à compressão das fases puras do clínquer Portland em função do tempo.	32
Figura 6 - Fluxograma da matéria-prima aos compostos do cimento Portland.....	33
Figura 7 - Diagrama esquemático de desenvolvimento estrutural durante o período de hidratação do cimento Portland.....	35
Figura 8 - Microscopia eletrônica de varredura (MEV) – Cristais de Portlandita (CH) e o gel C-S-H.	38
Figura 9 - Taxa de hidratação dos principais componentes do cimento Portland, em função do tempo.	38
Figura 10 - Microscopia eletrônica de varredura (MEV) - Cristais de Etringita (I) e Monossulfatos (II).....	40
Figura 11 - Tear de lâmina metálica (I). Tear com fio diamantado (II)	53
Figura 12 - Lagoa de sedimentação	54
Figura 13 – Equipamento filtro-prensa.....	55
Figura 14 – Aterro de resíduos de rochas ornamentais.....	55
Figura 15 - Difratoograma de raios X do RBROTT	61
Figura 16 - Apresentação das etapas do programa experimental	63
Figura 17- Fluxograma do programa experimental.....	65
Figura 18 - Recipiente em gesso com o RBRO antes da queima (I); Recipiente em gesso com RBRO após a queima (II); RBRO _{TT} após desmoldagem (III)	69
Figura 19 - Gráfico da granulometria do RBRO _{TT}	72
Figura 20 - Clínquer recebido da fábrica de cimentos	73

Figura 21 - Amostra de gipsita antes da moagem	75
Figura 22 - Moinho de bolas do LEMAC	76
Figura 23 - Amostras separadas para peneiramento após moagem	77
Figura 24 - Gráfico do índice de finura na peneira #200 do clínquer após moagem	77
Figura 25 - Pesagem da gipsita para moagem no moinho de bolas	78
Figura 26- Fluxograma de caracterização do cimento proposto	80
Figura 27 - Equipamentos utilizados realização do ensaio de determinação da pasta de consistência normal.	81
Figura 28 - Realização do ensaio de início de pega com a agulha de Vicat.....	82
Figura 29 - Equipamentos utilizados para ensaio de finura #200	83
Figura 30 - Ensaio de determinação de massa específica no frasco de Le Chatelier	84
Figura 31 - Equipamento para ensaio pelo método Blaine	85
Figura 32 - Agulhas de Le Chatelier para análise dos ensaios de expansibilidade a frio e a quente.	85
Figura 33 - Equipamentos utilizados para a moldagem dos corpos de prova (I). Corpos de prova após desmolde prontos para cura úmida (II).....	86
Figura 34 - Aparelho SuperScan SS-550 utilizado para o ensaio de MEV	87
Figura 35 – Gráfico do índice de finura e área específica dos cimentos	94
Figura 36 – Pasta de consistência normal e tempo de pega	95
Figura 37 - Tempo inicial e final de pega.....	96
Figura 38 – Etapas de realização do ensaio de rompimento dos corpos de prova	97
Figura 39 – Gráfico da relação resistência à compressão pela idade	99
Figura 40 - Gráfico da relação resistência à compressão pelo tipo de cimento.....	100
Figura 41 – Gráfico de resistência à compressão pela idade	101
Figura 42 – Gráfico de variação pela idade do ensaio.....	102
Figura 43 - Gráfico pela variação do tipo de cimento	103

Figura 44 – Gráfico variação da idade do ensaio sobre a resistência à compressão e os tipos de CP II R	104
Figura 45 - MEV do CP _{REF} aos 3 dias de idade	107
Figura 46 - MEV do CP R II-6% aos 3 dias de idade.....	107
Figura 47 - MEV do CP R II-10% aos 3 dias de idade.....	107
Figura 48 - MEV do CP R II-14% aos 3 dias de idade.....	107
Figura 49 - MEV do CPREF2 aos 3 dias de idade.....	107
Figura 50 - MEV do CP _{REF} aos 28 dias de idade	108
Figura 51 - MEV do CP II R-6% aos 28 dias de idade.....	108
Figura 52 - MEV do CP II R-10% aos 28 dias de idade.....	108
Figura 53 - MEV do CP II R-14% aos 28 dias de idade.....	108
Figura 54 - MEV do CPREF2 aos 28 dias de idade.....	108
Figura 55 - MEV do CP _{REF} aos 91 dias de idade	109
Figura 56 - MEV do CP II R-6% aos 91 dias de idade.....	109
Figura 57 - MEV do CP II R-10% aos 91 dias de idade.....	109
Figura 58 - MEV do CP II R-10% aos 91 dias de idade.....	109
Figura 59 - MEV do CP _{REF2} aos 91 dias de idade.....	109
Figura 60 – Difrátograma da amostra CP _{REF}	111
Figura 61 - Difrátograma da amostra CP II R-6%.....	111
Figura 62 - Difrátograma da amostra CP II R-10%.....	112
Figura 63 - Difrátograma da amostra CP II R-14%.....	112
Figura 64 – Difrátograma da amostra CP _{REF2}	113

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Principais países produtores de cimento no mundo em mil toneladas	19
Tabela 2 - Composição química do clínquer no processo seco.	29
Tabela 3 - Principais compostos do cimento Portland	30
Tabela 4 - Compostos formados na hidratação do cimento Portland	35
Tabela 5 – Tipos de cimento Portland normatizados no Brasil	42
Tabela 6 – Produção anual dos tipos de cimento no Brasil (em mil toneladas).....	43
Tabela 7 - Exigências físico-mecânica e química dos variados tipos de cimento.....	44
Tabela 8 – Evolução da produção de cimento com adições minerais no Brasil (em toneladas)	45
Tabela 9 – Consumo de cinza volante na fabricação de cimento pozolânico no Brasil (em toneladas)	49
Tabela 10 - Ranking mundial da produção de rochas ornamentais.....	52
Tabela 11 - Níveis das variáveis independentes	66
Tabela 12 - Ensaios realizados na etapa 2 de análise do cimento tipo Portland composto produzido	67
Tabela 13 - Análise de FRX da composição química do RBRO TT	70
Tabela 14 – Requisitos químicos para classificação de pozolanicidade.....	71
Tabela 15 - Características físicas do RBRO _{TT}	71
Tabela 16 - Exigências Químicas, Físicas e mecânicas.....	74
Tabela 17 - Resultado dos ensaios físicos do clínquer.....	78
Tabela 18 - Resultado dos ensaios físicos da gipsita	79
Tabela 19 - Porcentagens de substituição em massa de clínquer do RBRO _{TT}	79
Tabela 20 - Resultado dos valores de massa de água no ensaio de Determinação da pasta de consistência normal.....	81
Tabela 21 - Resultado do ensaio de massa específica	84

Tabela 22 - Níveis adotados para as variáveis independentes	88
Tabela 23 - Resultado do ensaio de FRX.....	89
Tabela 24 – Resultados dos ensaios químicos e perda ao fogo dos cimentos compostos	91
Tabela 25 – Compostos do Cimento Portland (%)	92
Tabela 26 - Resultados das análises físicas dos cimentos Portland compostos.	93
Tabela 27 – Valores médios das resistência à compressão dos cimentos CP II R	98
Tabela 28 – Porcentagens de ganho de resistência em relação aos referenciais CP_{REF2} e CP_{REF}	100
Tabela 29 – Análise de variância da resistência à compressão axial	102

LISTA DE QUADROS

Quadro 1 - Últimos estudos desenvolvidos sobre a incorporação do resíduo de rocha ornamental no Departamento de Engenharia Civil da UFES	24
Quadro 2 - Estudos da incorporação de resíduos de mármore e granito na fabricação de cimento Portland	57
Quadro 3 - Variáveis de controle	66
Quadro 4 - Variáveis de respostas	67
Quadro 5 - Métodos de tratamento térmico do resíduo de rocha ornamental	68

LISTA DE SIGLAS

ABIROCHAS – Associação Brasileira da Indústria de Rochas Ornamentais

ABNT – Associação Brasileira de Normas Técnicas

ANOVA – Análise de Variância

AFt - Trissulfoaluminato de Cálcio Hidratado

AFm - Monossulfoaluminato de Cálcio Hidratado

CESAN – Companhia Espírito Santense de Saneamento

CP II Z – Cimento Portland Composto com pozolana

C-S-H – Silicato de Cálcio Hidratado

CH – Hidróxido de Cálcio

DRX – Difração de raios X

FRX – Fluorescência de raios X

LEMAC – Laboratório de Ensaios em Materiais de Construção

NBR – Norma Brasileira

NE – Não Especificado

PF – Perda ao Fogo

RBRO – Resíduo do Beneficiamento de Rochas Ornamentais

RBRO_{TT} – Resíduo do Beneficiamento de Rochas Ornamentais após Tratamento Térmico

UFES – Universidade Federal do Espírito Santo

SUMÁRIO

CAPÍTULO 1.....	19
1. INTRODUÇÃO.....	19
1.1. Objetivos	25
1.1.1. Objetivo geral.....	25
1.1.2. Objetivos específicos	25
1.2. Estrutura do trabalho.....	25
CAPÍTULO 2.....	27
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	27
2.1. Cimento Portland.....	27
2.1.1. Os compostos químicos e as reações de hidratação do cimento Portland ..	29
2.1.2. Tipos de Cimento Portland.....	41
2.2. Adições minerais na base do Cimento Portland.....	45
2.2.1. Materiais pozolanicos e as reações pozolânicas.....	46
2.2.2. Produção de cimento com base em pozolanas	48
2.2.3. Avaliação de pozolanicidade.....	49
2.3. Produção das rochas ornamentais, beneficiamento e geração dos resíduos..	51
2.3.1. Estudos com a aplicação do Resíduo de beneficiamento de rochas ornamentais para fabricação de Cimento Portland.....	56
CAPÍTULO 3.....	63
3. PROGRAMA EXPERIMENTAL, MATERIAIS E MÉTODOS	63
3.1. Programa experimental e planejamento dos experimentos	63
3.1.1. Variáveis independentes	66
3.1.2. Variáveis de controle	66
3.1.3. Variável de resposta	66

3.2.	Materiais.....	68
3.2.1.	Resíduo do beneficiamento de Rochas Ornamentais tratado termicamente (RBRO _{TT})	68
3.2.2.	Caracterização do RBRO _{TT}	69
3.2.3.	Clínquer	73
3.2.4.	Cimento Portland Composto	73
3.2.5.	Gipsita.....	75
3.2.6.	Água	75
3.2.7.	Agregado miúdo.....	75
3.3.1.	Produção dos cimentos Portland CP II R	75
3.3.2.	Caracterização dos cimentos Portland.....	79
<i>CAPÍTULO 4.....</i>		89
4.	 RESULTADOS E DISCUSSÃO	89
4.1.	Caracterização dos cimentos Portland CP II R	89
4.1.1.	Caracterização química	89
4.1.2.	Caracterização Física.....	93
4.1.3.	Caracterização mecânica	96
4.1.4.	Caracterização microestrutural.....	105
4.1.5.	Caracterização mineralógica.....	110
<i>CAPÍTULO 5.....</i>		114
5.	 CONCLUSÃO E CONSIDERAÇÕES FINAIS.....	114
5.1.	Caracterização física e química	114
5.2.	Caracterização mecânica.....	114
5.3.	Caracterização Microestrutural	115
5.4.	Caracterização Mineralógica	115

5.5.	Considerações gerais	115
5.6.	Sugestões para trabalhos futuros e limitações da pesquisa	116
<i>CAPÍTULO 6</i>		117
6.	REFERÊNCIAS	117

CAPÍTULO 1

1. INTRODUÇÃO

O avanço na tecnologia das construções e o crescimento populacional impulsionaram o desenvolvimento das atividades na indústria da construção civil e, em consequência, o aumento no consumo de cimento que passou a ser o material mais usado nas construções.

A produção mundial de cimento no ano de 2017 estimou-se em 4,1 bilhões de toneladas, mantendo-se no mesmo valor de produção em relação ao ano anterior (USGS, 2018). Apenas para a produção do concreto são consumidos um montante anual de 1,6 bilhões de toneladas de cimento no mundo, devido sua importância como principal componente hidráulico na produção deste material (MEHTA, 2002).

Os países da União Europeia, os Estados Unidos, o Brasil, a China e a Índia, formaram nos últimos anos os cinco principais produtores de cimento no mundo (Tabela 1) sendo a China o país líder com 58,5% de toda a produção mundial. No Brasil, em dados regionais de 2013, o Sudeste ganha destaque com 47,7% da produção de cimento, sendo o centro de instalação das fábricas no país (SNIC, 2014).

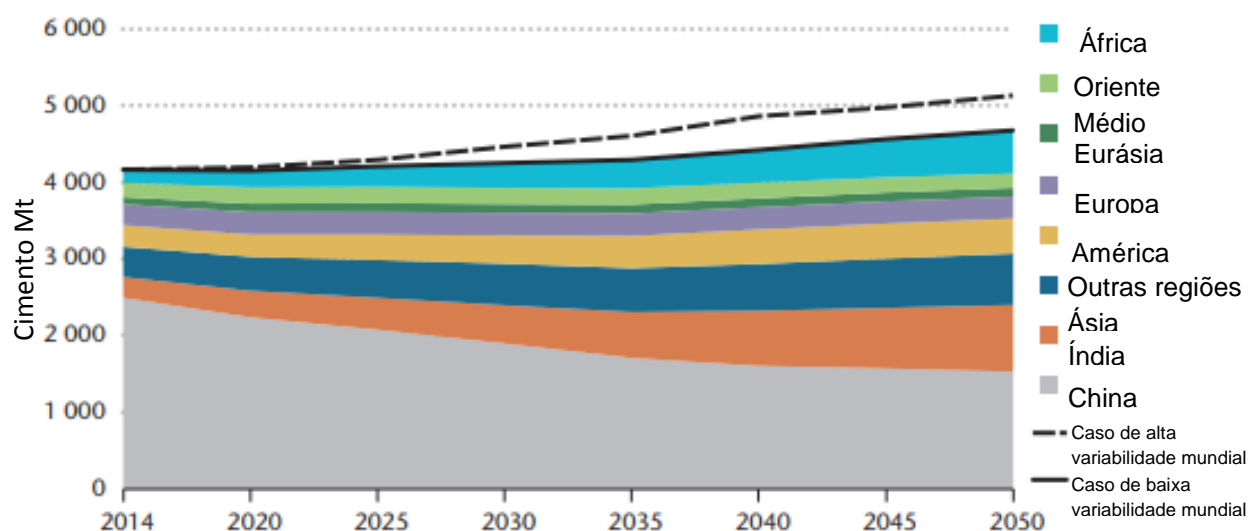
Tabela 1 - Principais países produtores de cimento no mundo em mil toneladas

País/ ano	2009	2010	2011	2012	2013	2014	2015	2016	2017
China	1644.0	1881.0	2063.0	2137.0	2420.0	2480.0	2350.0	2400.0	2400.0
Índia	205.0	220.0	240.0	270.0	280.0	260.0	270.0	280.0	270.0
UE	209.0	192.1	191.6	172.6	166.6	166.8	167.2	-	-
EUA	63.9	65.2	68.6	74.9	77.4	83.2	83.4	85	86.3
Brasil	51.7	59.1	63.0	68.8	70.0	72.0	72.0	57.0	54.0

Fonte: CEMBUREAU, 2016; USGS, 2018.

Além disso, a crescente industrialização dos países em desenvolvimento e o aumento populacional, estima-se que nas próximas décadas a produção de cimento aumentará conforme Figura 1. Nota-se que até o ano de 2050 o nível de produção de cimento na África triplicará assim como na Índia, e na América duplicará, para poder atender a demanda de consumo crescente (IEA, 2018).

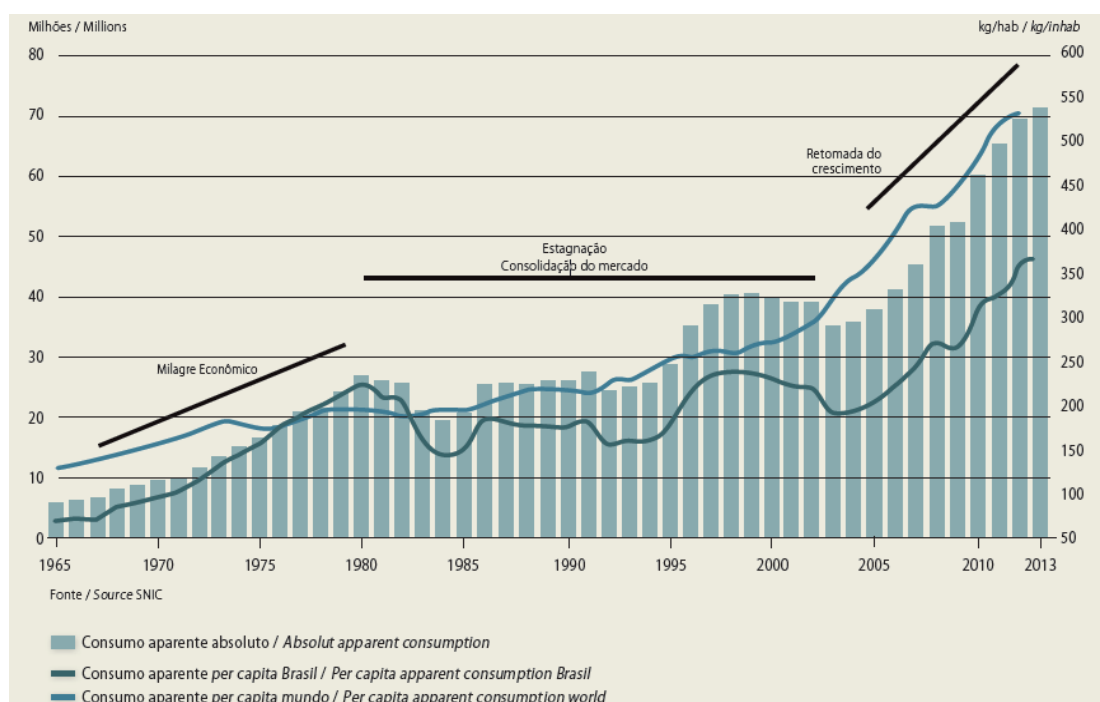
Figura 1 - Produção de cimento por região mundial em mil toneladas



Fonte: IEA (2018)

No Brasil segundo o Sindicato Nacional da Indústria do Cimento (SNIC, 2014) no ano de 2013 o consumo aparente de cimento per capita aumentou de 311 kg/hab para 353 kg/hab, entre 2010 a 2013, como mostra a Figura 2. O parque industrial nacional continuou crescendo ampliando a capacidade de fábricas já existentes no território nacional.

Figura 2 - Consumo aparente de cimento no Brasil em milhões de toneladas



Fonte: SNIC, 2014

No entanto, o aumento no consumo e da alta produção de cimento geram impactos ambientais principalmente devido ao processo produtivo. Durante o processo de produção do cimento ocorre um alto consumo de energia, matéria-prima e emissão de CO₂ na atmosfera, principalmente na fase intermediária de produção do clínquer (ARUNTAS *et al.*, 2010; SUPINO *et al.*, 2016). Os impactos podem ser medidos no consumo de cerca de 3% da energia primária utilizada no mundo (JUENGER *et al.*, 2011), com emissão para atmosfera de aproximadamente 2 bilhões de toneladas de CO₂ (SHI *et al.*, 2011), o que equivale a cerca de 7% das emissões de dióxido de carbono a nível global (IEA, 2018) e um consumo de 1,5 a 1,7 toneladas de matérias-primas para 1 tonelada de clínquer (YEN *et al.*, 2011; ZHANG *et al.*, 2013). Estes dados são alarmantes e podem ocasionar maiores impactos caso não ocorra mudanças sustentáveis no processo de produção.

Em 2009, foi publicado o relatório *Cement Technology Roadmap* (ou Mapa tecnológico do cimento) elaborado pelos conselhos do WBCSD, sigla em inglês do Conselho Mundial para o Desenvolvimento Sustentável e da IEA, sigla em inglês para *International Energy Agency* que delineou uma perspectiva para o setor de cimento atingir metas de redução de CO₂ a longo prazo até 2050. O relatório apresentou discussões sobre os potenciais de inovação e desenvolvimento para redução de emissão de carbono no setor de cimento em todo o mundo. Em particular, vários roteiros regionais dos países no ranking de produção como a Índia, a China e o Brasil (ECRA, 2017).

Em 2017 um grupo formado por 24 grandes empresas produtoras de cimento, incluindo empresas brasileiras, unidos como um projeto setorial da WBCSD denominado CSI, sigla em inglês para Iniciativa de Sustentabilidade do Cimento, decidiram iniciar um projeto em conjunto com a ECRA, sigla em inglês para Academia Europeia de Investigação em Cimento, para atualizar a perspectiva das tecnologias para redução de CO₂ e eficiência energética no setor cimenteiro. Esta atualização possui como pretensão incorporar informações sobre materiais alternativos e uso de combustível na indústria de cimento formando uma nova base tecnológica (ECRA, 2017).

Em âmbito nacional com o apoio da IEA e da CSI, a Associação Brasileira de Cimento Portland (ABCP) e o Sindicato nacional da indústria do cimento (SNIC) criaram em 2014 o projeto denominado *Cement Technology Roadmap Brazil 2050* (ou Roteiro da tecnologia do cimento Brasil 2050), ainda em desenvolvimento. O projeto propõe mapear as tecnologias existentes e as potenciais que sejam capazes de auxiliar a indústria do

cimento a reduzir suas emissões de gases de efeito estufa, melhorar a eficiência energética e, assim, atender às demandas futuras da sociedade e suas políticas públicas projetando um cenário para 2050.

Com a iniciativa da indústria cimenteira observa-se que é crescente a necessidade de ações que levem a um futuro sustentável. As discussões e as necessidades em torno da sustentabilidade impulsionam as mudanças no processo de produção do cimento Portland girando em torno da busca por tecnologias sustentáveis (TSAKIRIDIS *et al.*, 2004, JUENGER *et al.*, 2011).

Estudos experimentais buscam alternativas que interfiram na forma de produção do cimento, desde a retirada da matéria-prima ao produto final consumido. E uma dessas alternativas é o uso de resíduos industriais, que trazem benefícios econômicos, tecnológicos e ambientais, sendo a construção civil um setor potencial para o recebimento de diversos tipos de resíduos (RIBEIRO *et al.*, 2011, PONTIKESA e ANGELOPOULOS, 2013).

Na produção do cimento Portland estudos estão sendo desenvolvidos com a introdução de resíduos industriais como a lama vermelha (ZHANG *et al.*, 2011), resíduo de mineração de boro (BONCUKUGLU *et al.*, 2005) e resíduos do beneficiamento de rochas ornamentais (YEN *et al.*, 2011; ARRIVABENE *et al.*, 2012; KIRGIZ, 2014; GADO, 2016).

Já é observado que muitos desses resíduos possuem em sua composição teores significativos de materiais inorgânicos, como óxido de silício e de alumínio que, em misturas adequadas, podem ser usados na produção do cimento Portland, melhorando suas características físico-mecânicas como consistência e resistência, além de contribuir com a redução dos impactos ambientais da indústria cimenteira ao Meio Ambiente (TSAKIRIDIS *et al.*, 2004, NEERAJ, 2012).

Dentre os resíduos gerados pelo setor industrial, em ampla escala, podem-se citar os resíduos de beneficiamento de rochas ornamentais (RBRO), onde o Brasil destaca-se como um dos cinco principais países produtores de blocos e chapas de mármore e granito, sendo considerada uma das áreas mais importantes em amplo crescimento (BRASIL, 2009). Em 2013, o Brasil apresentou uma estimativa de produção de rochas em torno de 10,5 milhões de toneladas, o que caracterizou o aumento de 1,2% em relação a 2012. Nesse setor, o Estado do Espírito Santo responde por cerca de 48% da produção, sendo

considerado como o principal Estado brasileiro minerador de rochas ornamentais (ULIANA, 2014).

O processo de extração a comercialização das rochas ornamentais produz grande quantidade de resíduos que podem chegar até 40% do total extraído de volume, apenas a atividade de beneficiamento gera, por unidade de bloco, uma quantidade significativa de lama residual, estimado entre 32-40 m³/dia. Esses resíduos depositados em lagoas de sedimentação são compostos essencialmente de água, cal, areia, pó de granito e pó de mármore (SABOYA *et al.*, 2007).

Sendo o RBRO um material quimicamente inerte, ao incorpora-lo a matrizes cimentícias desempenha efeito físico de preenchimento de poros - efeito fíler. A estrutura do resíduo apresenta-se cristalina e inerte, impossibilitando a reação química com outros compostos do cimento (MITTRI, 2016). Estudos desenvolvidos com a utilização de RBRO exploram a adição mineral pelo efeito fíler nas diversas matrizes (RAMOS *et al.*, 2013; ALIABDO *et al.*, 2014; SADEK *et al.*, 2016; MASHALY *et al.*, 2016). Contudo, este material pode ter sua estrutura cristalina modificada após tratamento térmico em altas temperaturas, como é o caso de algumas pozolanas comumente conhecidas no mercado (MITTRI, 2016).

Até o momento poucas publicações exploraram o estudo do RBRO tratado termicamente em matrizes cimentícias (MÁRMOL *et al.*, 2010; AL-AKHRAS *et al.*, 2010; MEDINA, *et al.*, 2017). Pesquisadores do Departamento de Engenharia Civil da Universidade Federal do Espírito Santo, vem aprimorando os estudos com a incorporação do RBRO em matrizes cimentícias, iniciados com a publicação de Calmon *et al.*, 1997, na incorporação do resíduo de granito para a produção de argamassas. Os avanços dos estudos já apresentam resultados que assemelham o resíduo, após tratamento térmico, a um material pozolânico.

No Quadro 1 apresenta-se a lista dos estudos desenvolvidos no programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil (PPGEC). As análises entorno do RBRO sem e com tratamento térmico em materiais como o concreto e argamassa já progrediram para níveis de durabilidade e comportamento reológico. O RBRO com tratamento térmico avaliado inicialmente nos estudos de Uliana (2014), com o avanço nas pesquisas, adquiriu potencial para possível uso como pozolana, conforme os resultados apresentados nas pesquisas realizadas por Mittri (2016), Degen (2017) e Oliveira (2017a).

Quadro 1 - Últimos estudos desenvolvidos sobre a incorporação do resíduo de rocha ornamental no Departamento de Engenharia Civil da UFES

Autor	Tipo de tratamento	Aplicação do resíduo	Objetivo principal	Natureza do trabalho
Reis (2008)	RBRO sem tratamento térmico	Ladrilho hidráulico – piso tátil	Viabilidade do resíduo para fabricação do ladrilho	Dissertação de mestrado
Soares (2014)	RBRO sem tratamento térmico	Concretos	Durabilidade do concreto – sulfato de magnésio	Dissertação de mestrado
Uliana (2014)	RBRO com tratamento térmico	Argamassas	Analisar o desempenho do RBRO após queima	Dissertação de mestrado
Dietrich (2015)	RBRO sem tratamento térmico	Concretos	Durabilidade do concreto – íons de cloreto	Dissertação de mestrado
Vazzoler (2015)	RBRO com tratamento térmico	Pasta cimentícia	Mensurar a potencialidade pozolânica do RBRO TT	Dissertação de mestrado
Mittri (2016)	RBRO com tratamento térmico	Concretos	Analisar as características mecânicas e de durabilidade	Dissertação de mestrado
Degen (2017)	RBRO com tratamento térmico	Concretos	Analisar as características mecânicas e de durabilidade	Dissertação de mestrado
Oliveira (2017a)	RBRO com tratamento térmico	Argamassas e pasta cimentícia	Avaliar o comportamento reológico das pastas cimentícias e mecânico das argamassas	Dissertação de mestrado

Fonte: Elaborada pela autora (2017)

Nota-se por um lado os esforços apresentados pelas indústrias cimenteiras na busca de tecnologias que minimize a retirada de matéria-prima, a emissão de CO₂ na atmosfera e o consumo de energia sem prejudicar a crescente produção do cimento Portland. E do outro o crescimento das indústrias de beneficiamento de mármore e granito e a busca por formas de aplicação e retirada de aterros dos resíduos gerados.

No entanto ainda existem lacunas a serem preenchidas nos estudos do RBRO, principalmente após tratamento térmico. Apesar dos progressos nos estudos com a incorporação em matrizes cimentícias nota-se a necessidade de explorar a viabilidade do RBRO_{TT} na produção de cimento Portland. Além disso observa-se também poucos trabalhos publicados com esse tema.

Dessa forma, esta pesquisa visa investigar a influência do resíduo do beneficiamento de rochas ornamentais tratado termicamente incorporado na etapa final de moagem do

clínquer em porcentagens de 0%, 6%, 10% e 14% para produção de um cimento semelhante a um cimento Portland composto com pozolana através de parâmetros físicos, químicos, mecânicos, microestruturais e mineralógicos.

1.1. Objetivos

1.1.1. Objetivo geral

O objetivo geral deste trabalho é investigar a influência do resíduo do beneficiamento de rochas ornamentais tratado termicamente (RBRO_{TT}) incorporado na etapa final de moagem do clínquer para produção de um cimento semelhante a um cimento Portland composto com pozolana.

1.1.2. Objetivos específicos

Como objetivos específicos da pesquisa:

- Avaliar o tempo ótimo de moagem, em nível de laboratório, para a produção do cimento.
- Avaliar o desempenho mecânico, físico, químico, mineralógico e microestrutural do cimento produzido em relação aos requisitos normativos;
- Comparar as propriedades do cimento comercializado tipo CPII Z-32 com o cimento produzido com RBRO_{TT};
- Determinar o teor ótimo de substituição do resíduo de rochas ornamentais tratado termicamente para produção de um cimento Portland composto.

1.2. Estrutura do trabalho

A estrutura deste trabalho foi dividido em seis capítulos que serão resumidos a seguir:

O Capítulo 1 aborda a introdução onde são descritas a importância e justificativa ao tema proposto, além dos objetivos e da estrutura do trabalho.

O Capítulo 2 discorre sobre a revisão bibliográfica, expondo a compreensão sobre o cimento Portland, sua forma de produção, tipos comercializados, composição química e características físicas. Formas de adições minerais, com ênfase nas adições pozolânicas.

Caracteriza os resíduos de beneficiamento de rochas ornamentais e apresenta estudos sobre sua introdução nos cimentos Portland.

O Capítulo 3 apresenta o programa experimental onde expõe os métodos, ensaios, equipamentos e materiais utilizados para alcançar os objetivos traçados para esta pesquisa, mostrando a forma como é obtido os materiais e também as variáveis das etapas deste trabalho.

O Capítulo 4 discorre os resultados obtidos nos ensaios discutidos com base em revisão bibliográfica.

O Capítulo 5 são apresentadas as considerações finais em referência às discursões dos resultados obtidos e aponta sugestões para trabalhos futuros.

Ao final são apresentadas as referências normativas e bibliográficas que alicerçaram a elaboração desta pesquisa.

CAPÍTULO 2

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

O segundo capítulo contempla a base teórica utilizada para realização desta pesquisa, que auxiliou o aprimoramento e compreensão dos métodos utilizados. São apresentados os conceitos de cimento Portland e adições minerais, além de estudos com a utilização do resíduo de rochas ornamentais para a produção de cimento, de forma a entender melhor as questões relacionadas a utilização dos materiais.

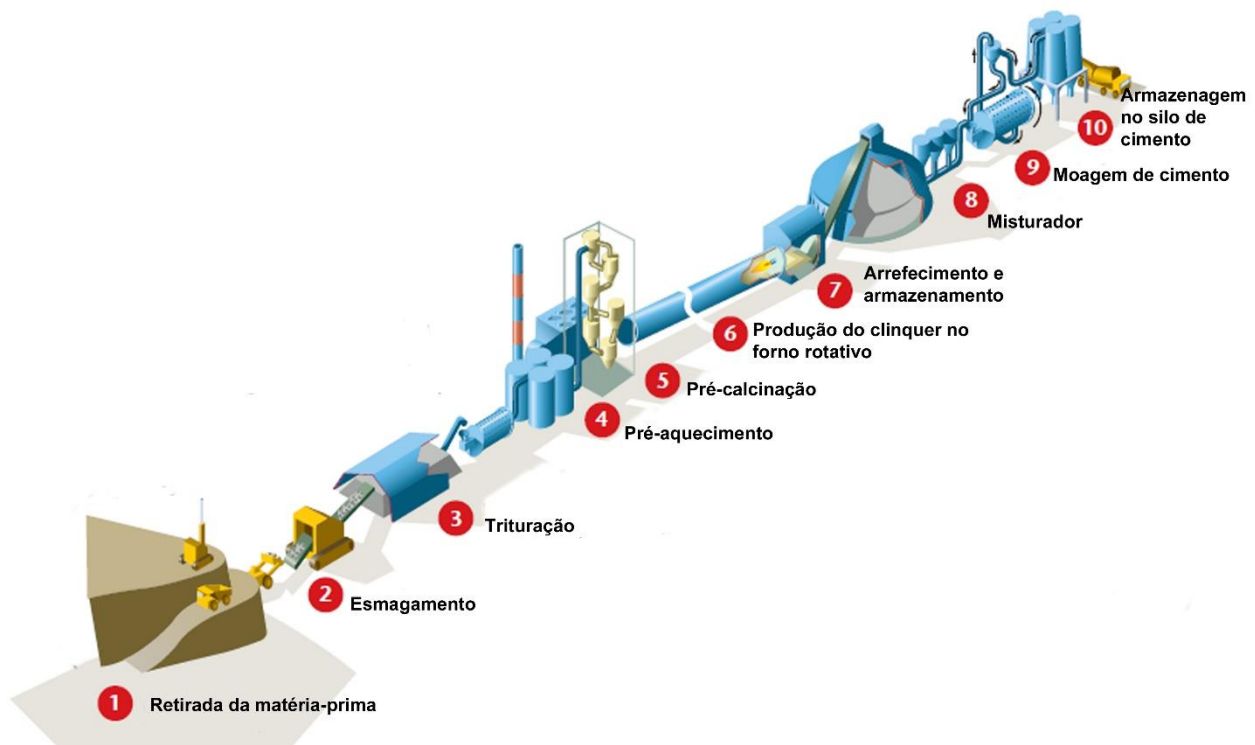
2.1. Cimento Portland

O cimento em sua propriedade de endurecer em reações com a água e tornar-se resistente a ela o caracteriza como um aglomerante hidráulico, que constitui basicamente o cimento Portland, resultado da moagem do clínquer com uma ou mais formas de sulfato de cálcio (SOUZA e RIPPER, 1998; MEHTA e MONTEIRO, 2008).

As principais matérias-primas que compõem o cimento Portland são calcário, argila, minério de ferro e gipsita, sendo que durante o processo de fabricação, os materiais são analisados por diversas vezes, de forma a alcançar a composição química desejada (SOUZA e RIPPER, 1998; SHEN *et al.*, 2015; TAVAKOLI e TARIGHAT, 2016).

O processo de produção do cimento Portland envolve diversas etapas que serão divididas em duas principais conforme Figura 3: Etapas 1-7: Processo de produção do clínquer; Etapas 8-10: Moagem final do clínquer para produção do cimento e estocagem. O processo pode ocorrer por via úmida ou via seca. A principal diferença entre ambas é a presença de água no processo de moagem e homogenização por via úmida, tornando o processo energeticamente menos eficiente. No Brasil o processo por via seca é o mais utilizado pelas cimenteiras (MEHTA e MONTEIRO, 2008; SHEN *et al.*, 2015).

Figura 3 - Processo de fabricação do cimento.



Fonte: WBCSD, 2009, pág.4.

O processo de produção do cimento Portland inicia-se na extração, homogeneização e armazenamento das matérias-primas, representadas principalmente pela argila e pelo calcário (BATTAGIN, 2011).

As jazidas de onde é retirada a matéria-prima muitas vezes localizam-se próximas às fábricas de cimento. O material é transportado e levado aos trituradores junto aos materiais corretivos como minério de ferro e bauxita, necessários para atingir a composição química ideal. Após processos de moagem, secagem e mistura, onde são homogeneizados formando a farinha crua, são armazenados para próxima etapa de queima (USÓN *et al.*, 2013, WBCSD, 2009).

A farinha crua formada é levada para um aquecedor de ciclones verticais, onde é pré-aquecida antes de entrar no forno circular, nessa etapa ocorre a pré-calцинаção dos compostos, permitindo que as reações químicas ocorram de forma rápida e acelerada (WBCSD, 2009).

A farinha crua então pré-calcinada entra no forno rotativo que atinge a temperatura de 1450°C. A farinha é aquecida de forma homogênea, fazendo com que o calor intenso

provoque reações químicas e físicas, formando pequenas esferas conhecidas como clínquer (WBCSD, 2009). Nessas etapas de queima ocorrem cerca de 94% de emissão de CO₂ no Meio Ambiente, devido ao processo de descarbonatação do calcário, da necessidade de uma alta temperatura e, consequente, demanda de energia para o processo de produção (SCHEPPER *et al.*, 2013). O clínquer ao sair do forno inicia o processo de resfriamento no arrefecedor tipo grelha ou satélite, onde é resfriado rapidamente para minimizar a perda de energia (WBCSD, 2009; BATTAGIN, 2011).

O clínquer, portanto, é o resultado de uma mistura heterogênea proveniente das reações a alta temperatura entre os compostos de óxido de cálcio (CaO) e sílica (SiO₂), alumina (Al) e óxido de ferro (Fe₂O₃), formado durante a etapa do forno rotativo (MEHTA e MONTEIRO, 2008). As porcentagens médias da composição do clínquer estão demonstradas na Tabela 2.

Tabela 2 - Composição química do clínquer no processo seco.

Composto	%
CaO	65 (± 3)
SiO ₂	21 (± 2)
Al ₂ O ₃	5 (± 1,5)
FeO ₃	3 (± 1)

Fonte: Madloul *et al.*, (2011); Usón *et al.*, (2013); Schepper *et al.*, (2013).

O clínquer formado após o resfriamento é misturado com a gipsita (aprox. 5%), a fim de controlar o tempo de pega, outras adições como pozolanas, escórias e calcários, conforme especificação do cimento a ser produzido. Logo após, passa para a moagem final em moinhos de bola, rolo de prensa ou moinhos verticais, até chegarem ao tamanho da partícula desejada, resultando em um cimento de alta qualidade, homogeneizado e armazenado em silos de cimento (WBCSD, 2009; USÓN *et al.*, 2013).

2.1.1. Os compostos químicos e as reações de hidratação do cimento Portland

As diversas reações que ocorrerão nos compostos presentes no cimento, com a incorporação do RBRO_{TT}, durante a hidratação, devem ser compreendidas para o desenvolvimento deste estudo na produção do cimento Portland composto.

2.1.1.1. Compostos químicos

Conforme exposto a composição química do clínquer é formada principalmente pelos óxidos de cálcio (CaO), sílica (SiO₂), alumina (Al₂O₃) e óxido de ferro (Fe₂O₃), representando cerca de 95% total de óxidos. Após tratamento térmico no forno rotativo as composições químicas tornam-se mais complexas (Tabela 3). A mistura passa a ser considerada como cimento Portland anidro quando, após tratamento térmico, adiciona-se ao clínquer sulfato de cálcio para regularizar as propriedades relacionadas com o tempo de pega (OLIVEIRA, 2015). O cimento Portland anidro é um pó cinza composto de partículas angulares tipicamente na faixa de tamanho de 1 a 50 µm (MEHTA e MONTEIRO, 2008).

Tabela 3 - Principais compostos do cimento Portland

Óxido	Abreviação	Composto	Abreviação	Nomenclatura
CaO	C	3CaO.SiO ₂	C ₃ S	Silicato Tricálcico
SiO ₂	S	2CaO.SiO ₂	C ₂ S	Silicato Dicálcico
Al ₂ O ₃	A	3CaO.Al ₂ O ₃	C ₃ A	Aluminato Tricálcico
Fe ₂ O ₃	F	4CaO.Al ₂ O ₃ .Fe ₂ O ₃	C ₄ AF	Ferro-Aluminato Tetracálcico
H ₂ O	H	CaSO ₄ .2H ₂ O	CSH ₂	Gipsita

Fonte Souza e Ripper (1998); Mehta e Monteiro (2008);

Além dos compostos apresentados na Tabela 3, estão presentes outros compostos em menor quantidade, como os álcalis (Na₂O e K₂O), óxidos de magnésio (MgO), a cal livre (CaO) e os sulfatos. A presença de óxido de sódio e de potássio (Na₂O e K₂O), podem gerar problemas quando são empregados agregados reativos, pois podem reagir com grupos de minerais, dando origem a compostos expansivos, causando a desintegração do concreto endurecido (SOUZA e RIPPER, 1998; NEVILLE, 2011).

A presença do óxido de magnésio (MgO) provenientes principalmente das impurezas dos compostos da matéria-prima do calcário, quando em baixos teores (isto é, até 2%) pode entrar em solução sólida com os diversos compostos como o C₃A e o C₄AF (BATTAGIN, 2001). Em maiores quantidades podem se apresentar na forma de MgO cristalino, após fusão no forno rotativo (>1400°C), conhecido como periclásio. Devido ao lento e expansivo processo de hidratação do periclásio em certas condições, podem acarretar a deterioração

nos produtos à base de cimento, como fissuração e expansão (SOUZA e RIPPER, 1998; MEHTA e MONTEIRO, 2008).

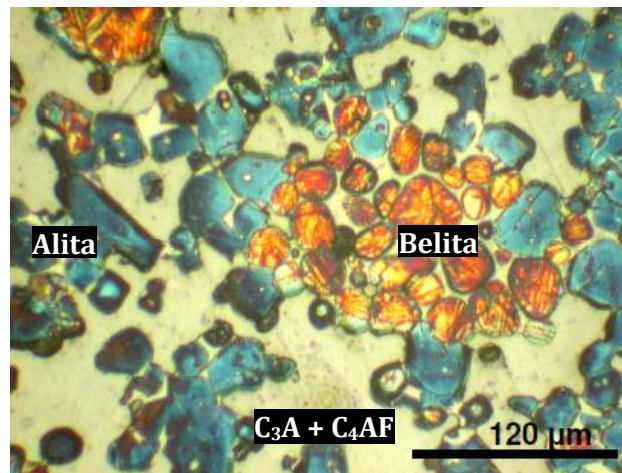
O óxido de cálcio (CaO) é um composto indesejável no cimento em teores acima de 2%, consequência de processos inadequados na fase de moagem e homogeneização da farinha crua ou na etapa de calcinação no forno rotativo. (BATTAGIN, 2011). Assim como o MgO cristalino, o CaO cristalino exposto a altas temperaturas, hidrata-se lentamente podendo causar fissuração em produtos à base de cimento. Além disso, em condições comuns de cura, o CaO cristalino em quantidades significantes, é mais reativo com a água do que MgO cristalino, aumentando a possibilidade de deterioração (MEHTA e MONTEIRO, 2008).

Os sulfatos irão aparecer principalmente na forma dihidrato ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) como gipsita mas também podem ser incorporados ao clínquer na forma de matéria-prima ou pelo combustível do forno, formando as fases sulfatos alcalinos, que são solúveis. Cumprem o papel de controlar a temperatura de calcinação, porém seu objetivo principal é retardar o tempo de pega do clínquer moído, atribuído a alta reatividade do C_3A (MEHTA e MONTEIRO, 2008). Os sulfatos ao se apresentarem em excesso, podem deteriorar a pasta de cimento endurecida devido sua característica de expansibilidade (NEVILLE, 2011).

Segundo Oliveira (2015), as características do cimento Portland se relacionam diretamente com as proporções dos compostos de silicatos e aluminatos. O conhecimento das porcentagens e proporções dos compostos que constituem o cimento Portland tem sua importância na correlação destes com as propriedades do produto final, seja o próprio cimento, o concreto ou a argamassa.

O silicato tricálcico (C_3S), também conhecido como fase alita (Figura 4), é o composto mais presente no clínquer, cerca de 50 a 70% em massa. Possui importante papel no endurecimento e na resistência mecânica do cimento nas primeiras idades (1 a 28 dias), visto reagir com a água rapidamente (TAYLOR, 1990; TAVAKOLI E TARIGHAT, 2016). A morfologia mais frequente são em forma de cristais tabulares, hexagonais em seções transversais (BATTAGIN, 2011). O calor liberado durante a hidratação e a resistência à compressão são elevadas com o aumento do teor de C_3S . Sua hidratação também libera uma grande quantidade de hidróxido de cálcio e calor de hidratação (NEVILLE, 2014).

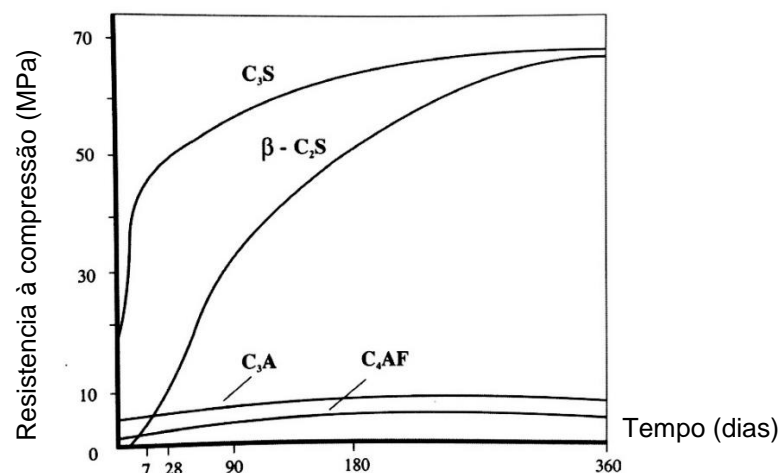
Figura 4 – Fotomicrografia de uma amostra de clínquer Portland.



Fonte: Gobbo (2009).

O silicato dicálcico (C_2S), fase belita (Figura 4), assim como a fase alita, possui papel importante nas resistências mecânicas do cimento. No entanto, seu papel é observado em idades mais avançadas (acima de 28 dias) devido a sua baixa velocidade de hidratação (Figura 5). Reage lentamente com a água, pois possuem uma estrutura mais estável que o C_3S , liberando menos calor e tendo pouca influência na resistência durante os primeiros 28 dias (TAVAKOLI e TARIGHAT, 2016), além de se apresentar em porcentagens menores de 15 a 30% em massa de clínquer (TAYLOR, 1990). Seu formato desejável e predominante são em cristais arredondados de seções transversais regulares (BATTAGIN, 2011).

Figura 5 - Curvas de evolução da resistência mecânica à compressão das fases puras do clínquer Portland em função do tempo.



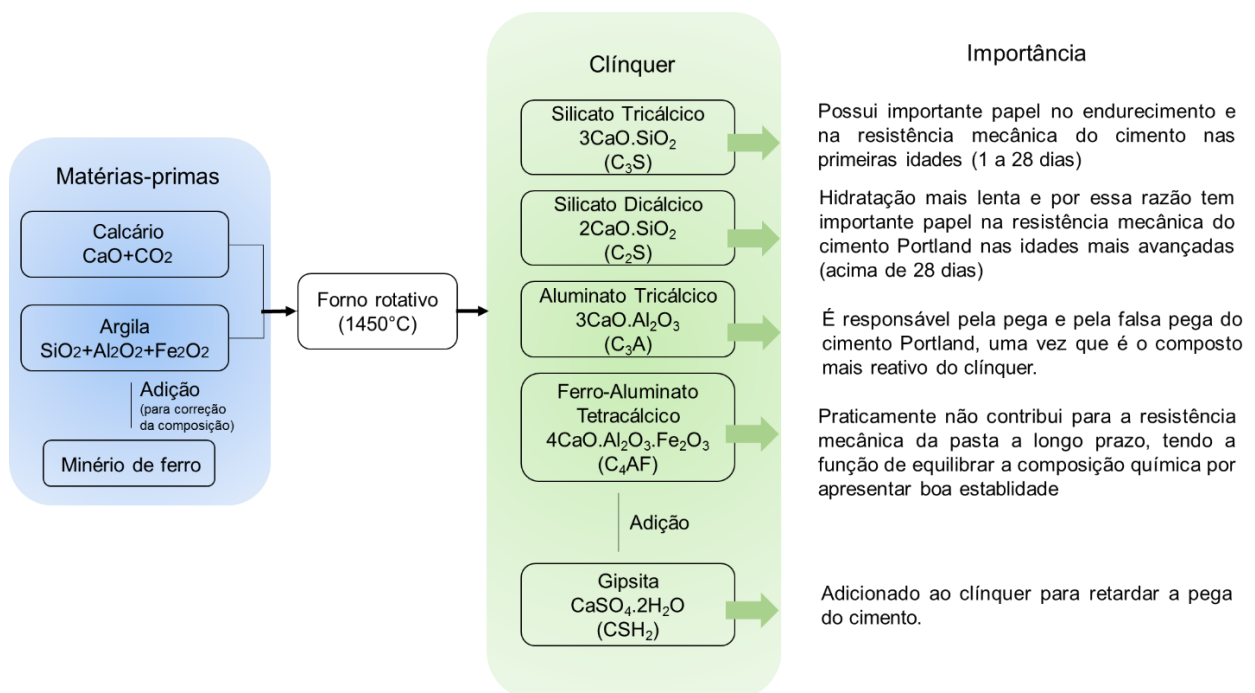
Fonte: Kihara e Centurione (2005).

Os materiais que se fundem durante o processo de clínquerização, preenchendo os vazios entre as fases alita e belita, são formados pelos aluminatos tricálcico (C_3A) e pelos ferroaluminato tetracálcio (C_4AF), que em solução sólida formam a fase intersticial (Figura 4).

O aluminato tricálcico (C_3A) compõe cerca de 5% a 10% do clínquer Portland (TAYLOR, 1990). Considerado o composto mais reativo após a hidratação, é responsável pela pega e pela falsa pega do cimento, além de influenciar na resistência entre um e três dias do cimento Portland, sendo controlado com a adição da gipsita no clínquer antes da moagem final (OLIVEIRA, 2015). O ferroaluminato tetracálcio (C_4AF) que compõe cerca de 3% a 8% do clínquer de cimento Portland (TAYLOR, 1990) possuem uma taxa de reação lenta com a água, o que contribui pouco para a resistência mecânica (KHIARA e CENTURIONE, 2005). No entanto, possuem importante papel na formação da resistência química do cimento, o protegendo dos ataques de sulfato na estrutura do concreto armado (BATTAGIN, 2011).

O fluxograma apresentado na Figura 6 é possível observar as matérias-primas utilizadas, e os compostos formados após o forno rotativo, destacando suas principais propriedades no cimento Portland.

Figura 6 - Fluxograma da matéria-prima aos compostos do cimento Portland



Fonte: Elaborado pela autora (2017)

2.1.1.2. Hidratação do Cimento Portland

O mecanismo de hidratação do cimento Portland irá ocorrer por liberação de energia com a dissolução do cimento em meio aquoso obtendo, através de reações químicas, uma pasta com características de pega e endurecimento. Ao atingir o nível de saturação dos compostos, ocorre a precipitação de sólidos hidratados. A combinação dos compostos químicos com a água constitui fases de baixa cristalinidade conhecidas como o C-S-H (silicatos de cálcio hidratados em proporções variáveis de CaO, SiO₂ e H₂O), etringita e portlandita (Ca(OH)₂ ou CH) (KIHARA e CENTURIONE, 2005; SILVA *et al.*, 2017).

A reatividade dos compostos do cimento Portland com a água é influenciada tanto por fatores como a dimensão da partícula, temperatura de hidratação e finura, como por sua estrutura cristalina. As reações se dividem em dois mecanismos: hidratação por dissolução-precipitação ou pelo mecanismo de difusão (MEHTA e MONTEIRO, 2008).

O mecanismo de hidratação por dissolução-precipitação envolve os compostos do cimento Portland anidro em seus constituintes iônicos na presença de água, ocorrendo a formação de hidratos em solução, que devido a sua baixa solubilidade, precipita hidratos resultantes da solução supersaturada (MEHTA e MONTEIRO, 2008). Dessa forma, esse mecanismo promove a reorganização dos constituintes dos compostos originais durante a hidratação do cimento, continuando enquanto houver água suficiente (SILVA *et al.*, 2017). No mecanismo de difusão, as reações irão ocorrer diretamente na superfície dos compostos do cimento anidro sem que os compostos entrem em solução (NEWMAN e CHOO, 2003).

De acordo com Mehta e Monteiro (2008) e Lenormand *et al.*, (2015) o mecanismo de hidratação por dissolução-precipitação é dominante nos estágios iniciais de hidratação do cimento, sendo influenciado principalmente por efeitos de diluição. Enquanto em estágios posteriores de hidratação do cimento aos 28 dias, quando a mobilidade iônica na solução se torna restrita, a hidratação na partícula residual de cimento pode ocorrer por reações no estado sólido, governada pela difusão de água através das partículas de cimento.

O processo de hidratação do cimento Portland, por se caracterizar de uma mistura de vários compostos, consiste em reações simultâneas dos grãos anidros com água, que podem se hidratar em velocidades distintas. Os aluminatos, por exemplo, podem se hidratar a uma velocidade muito mais rápida do que os silicatos, o que caracteriza o

enrijecimento (perda de consistência) e a pega (solidificação) de uma pasta de cimento Portland. Já endurecimento e o desenvolvimento da resistência são determinadas predominantemente pelos silicatos (BULLARD *et al.*, 2011; HAN *et al.*, 2015).

Na Tabela 4 são apresentados, resumidamente, os compostos formados na hidratação. Na Figura 7 pode-se observar um diagrama esquemático do desenvolvimento da microestrutura do cimento Portland e ganho de resistência durante a hidratação.

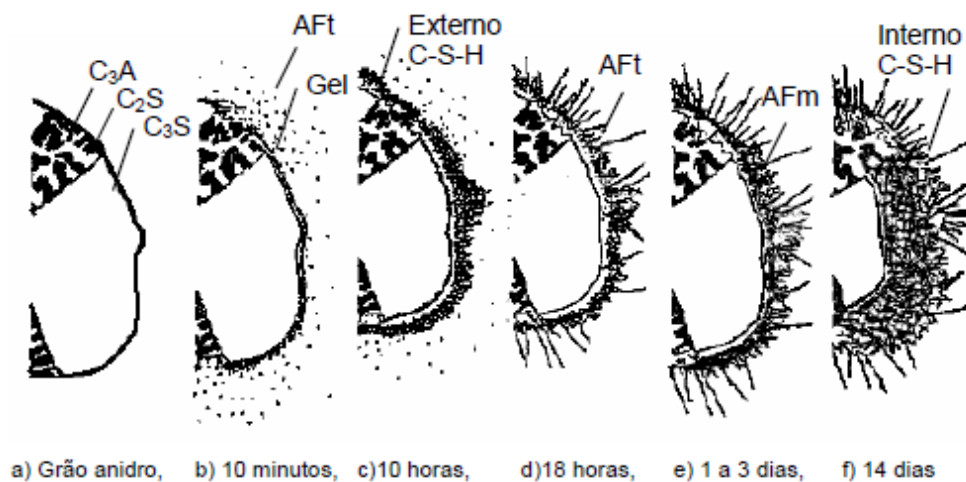
Tabela 4 - Compostos formados na hidratação do cimento Portland

Hidratação	Nome do composto formado	Fórmula química	Simbologia
C_3S + H_2O	Hidróxido de Cálcio - Portlandita	$Ca(OH)_2$	CH
C_2S	Silicato de Cálcio Hidratado	$3CaO.2SiO_2.3H_2O$	C-S-H
C_3A^* + H_2O	Etringita ou Trissulfoaluminato de Cálcio Hidratado	$6CaO.Al_2O_3.3SO_3.32H_2O$	$C_6AS_3H_{32}$ (AFt)
C_4AF	Monossulfoaluminato de Cálcio Hidratado	$4CaO.Al_2O_3.SO_3.18H_2O$	C_4ASH_{18} (AFm)

*Irá reagir com a gipsita;

Fonte: Mehta e Monteiro (2008)

Figura 7 - Diagrama esquemático de desenvolvimento estrutural durante o período de hidratação do cimento Portland



Fonte: FREITAS (2001) *apud* PAULA (2006).

Conforme observado na Figura 7, a sequência das imagens, refere-se a seção de um grão anidro de cimento Portland que após certo período em contato com a água, começa a

reagir, aumentando a concentração de íons na solução. Nos primeiros minutos ocorre a reação da água com o C_3A e a gipsita e como resultado da interação entre íons de cálcio, sulfato e aluminato, forma-se a nucleação de agulhas em cristais curtos de Etringita (trisulfoaluminato de cálcio hidratado – AFt) e o C_3S formando-se um gel amorfo de silicato de cálcio hidratado (C-S-H) na superfície do C_3A . Poucas horas depois cristais prismáticos de hidróxido de cálcio (CH) precipitam nos espaços entre as partículas preenchendo todo o espaço vazio (anteriormente ocupado pela água) na superfície do C_3S (PAULA, 2006; MEHTA e MONTEIRO, 2008; COSTA, *et al.*, 2009).

A hidratação prossegue em velocidade lenta, em que é continua a formação de cristais no exterior da partícula. Dependendo da relação alumina-sulfato do cimento Portland, a etringita torna-se instável e surge uma nova fase de aluminato, o monossulfoaluminato de cálcio hidratado (AFm). Nessa etapa, o C-S-H forma-se no interior da partícula em função dos produtos das reações de hidratação se depositarem no interior da camada formada em etapas anteriores, ocasionando uma diminuição progressiva do espaço livre entre a camada de hidratação e a partícula não hidratada. Na idade mais avançada pode-se notar a evolução da hidratação, com os poros do grão significativamente reduzidos. (PAULA, 2006; COSTA *et al.*, 2009).

É importante entender que o processo de hidratação do cimento Portland, por si, libera energia em forma de calor, o caracterizando como uma reação exotérmica, tornando-se indicativo para a velocidade de hidratação (MEHTA e MONTEIRO, 2008).

O calor de hidratação é definido como a quantidade de calor liberado, em joules, por grama de cimento anidro até a hidratação completa a uma dada temperatura. Ao se misturar o cimento com água, ocorre uma rápida evolução de calor, correspondente a hidratação inicial da superfície dos grãos de C_3A , que dura alguns minutos. Essa primeira fase de calor é bastante curta e dura até quando a solubilidade dos aluminatos for reduzida com a presença do sulfato na solução, seguida por um período denominado “período de dormência ou indução” de cerca de 1h a 2h onde a pasta é trabalhável. O próximo ciclo da evolução do calor representa o calor de formação da etringita, que ocorre após a camada superficial do grão ser rompida por osmose ou pela formação dos cristais de hidróxido de cálcio cerca de 4h a 10h após a hidratação, onde os grãos hidratados entram em contato entre si, ocorrendo a pega (MEHTA e MONTEIRO, 2008; NEVILLE, 2016).

O processo de hidratação do cimento Portland gera uma quantidade de calor considerável, e a condutividade térmica da pasta cimentícia é relativamente baixa, atuando como um isolante térmico, isso gera um diferencial de temperatura entre a superfície da pasta, que perde calor para o exterior, e o interior da massa de cimento, durante a hidratação podendo causar fissuras indesejáveis (SWADDIWUDHIPONG, CHEN e SHANG, 2002; NEVILLE, 2016).

Para um cimento Portland típico, aproximadamente 50% do calor potencial é liberado nos três primeiros dias, 75% nos sete primeiros dias e de 83% a 91% em seis meses de hidratação (NEVILLE, 2016). A introdução de adições minerais é um recurso capaz de reduzir o calor de hidratação e a velocidade de liberação de calor, visto produzir reações mais lentas, tendo parte do calor dissipado à medida em que é gerado (SILVA *et al.*, 2017).

Para melhor entendimento da hidratação dos compostos os silicatos (C_3S e C_2S) e os aluminatos (C_3A e C_3AF), os mesmos serão explicados separadamente.

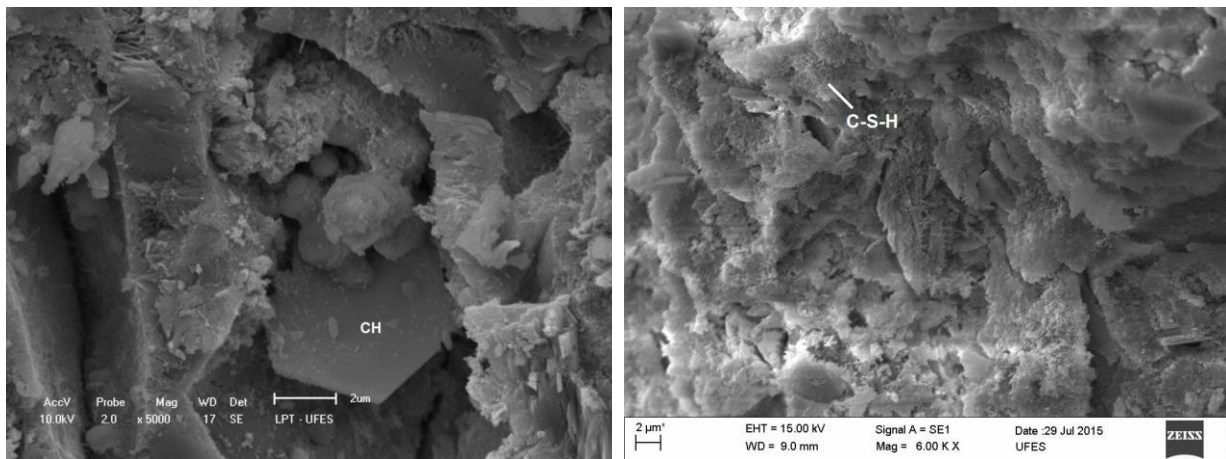
a) Silicatos:

A hidratação dos silicatos tanto C_3S como C_2S no cimento Portland produzem silicatos de cálcio hidratados conhecido como C-S-H e o hidróxido de cálcio, CH, conhecido como Portlandita. Ambos são estruturalmente semelhantes, mas variam amplamente na relação cálcio/sílica e no teor de água que é combinada quimicamente (NEWMAN e CHOO, 2003). Segundo Grillo (2014) dos sólidos presentes na pasta de cimento hidratado 55% são compostos por silicato de cálcio hidratado enquanto, aproximadamente, 25% corresponde ao hidróxido de cálcio.

Segundo Newman e Choo (2003), em temperatura padrão ($20^{\circ}C$), cerca de 80% do C_3S presente em um cimento típico hidrata-se aos 28 dias e forma como produto dessa reação o composto microcristalino de silicato de cálcio hidratado, que possui características de um gel rígido e libera calor na forma cristalina de hidróxido de cálcio (TAYLOR, 1990).

A portlandita irá aparecer no cimento Portland em concentração em torno de 15% a 20% sobre a estrutura cristalina do tipo hexagonal (Figura 8). É considerada a fase mais solúvel da pasta de cimento hidratada (NONAT, 2014 *apud* PACHECO, 2017). Já o C-S-H surge por compostos nanocristalinos de estrutura amorfa, constituído de partículas agregadas uma as outras sob o formato de camadas de filamentos (PACHECO, 2017).

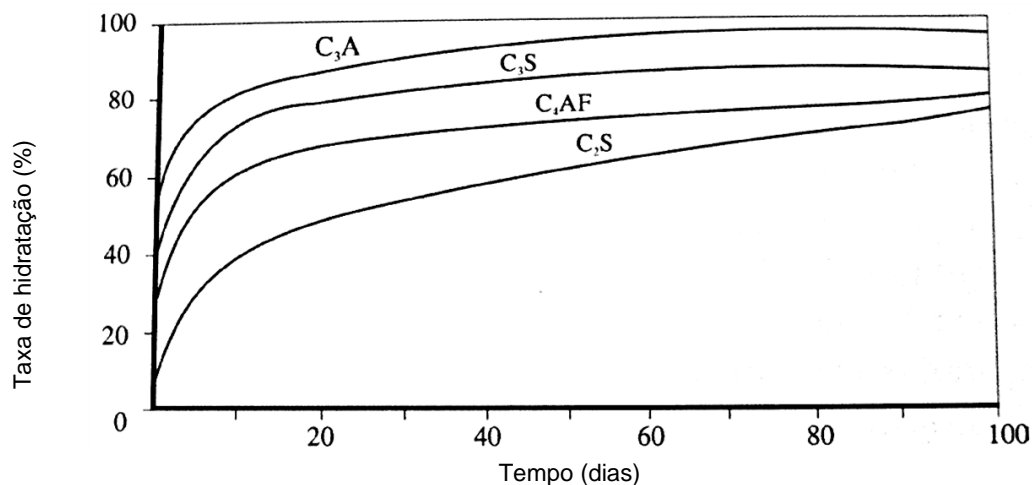
Figura 8 - Microscopia eletrônica de varredura (MEV) – Cristais de Portlandita (CH) e o C-S-H.



Fonte: Vazzoler (2015, p.103 e 108)

Ao comparar-se a hidratação do C_3S com a de C_2S , o C_2S irá apresentar menor formação de hidróxido de cálcio e ocorrer mais lentamente (Figura 9). Normalmente não procede de forma significativa até aproximadamente os 14 dias, sendo que 30% do C_2S reage até 28 dias (TAYLOR, 1990; NEWMAN e CHOO, 2003).

Figura 9 - Taxa de hidratação dos principais componentes do cimento Portland, em função do tempo.



Fonte: KIHARA e CENTURIONE (2005).

As reações estequiométricas aproximadas de hidratação das pastas dos silicatos são representadas a seguir pelas equações 2.6 e 2.7 (MEHTA e MONTEIRO, 2008):



Em análise aos cálculos estequiométricos, nota-se que a hidratação do silicato tricálcico libera um teor de portlandita superior ao liberado pelo silicato dicálcico. Segundo Mehta e Monteiro (2008) a hidratação do C_3S produz 61% de C-S-H e gera mais hidróxido de cálcio, enquanto o C_2S gera cerca de 82% de C-S-H na hidratação, ou seja, uma quantidade aproximadamente 20% maior de C-S-H em relação à hidratação do C_3S , e aproximadamente 3 vezes menor de hidróxido de cálcio (CH), para um consumo equivalente de água. Espera-se, portanto, que a resistência final do cimento Portland de alto teor de C_3S seja menor que a do cimento Portland de alto teor de C_2S devido as propriedades adesivas da pasta de cimento hidratada estar relacionada a formação de silicato de cálcio hidratado (C-S-H).

Em um ambiente imerso em águas ácidas e sulfatadas, a durabilidade da pasta de cimento Portland endurecida é reduzida pela presença de hidróxido de cálcio. Portanto, espera-se que, o cimento com alta proporção de C_2S seja mais durável nesse ambiente que o cimento com alta proporção de C_3S , devido a maior produção de portlandita para a mesma quantidade de água na reação de hidratação do C_3S comparada à reação de hidratação do C_2S (MEHTA e MONTEIRO, 2008).

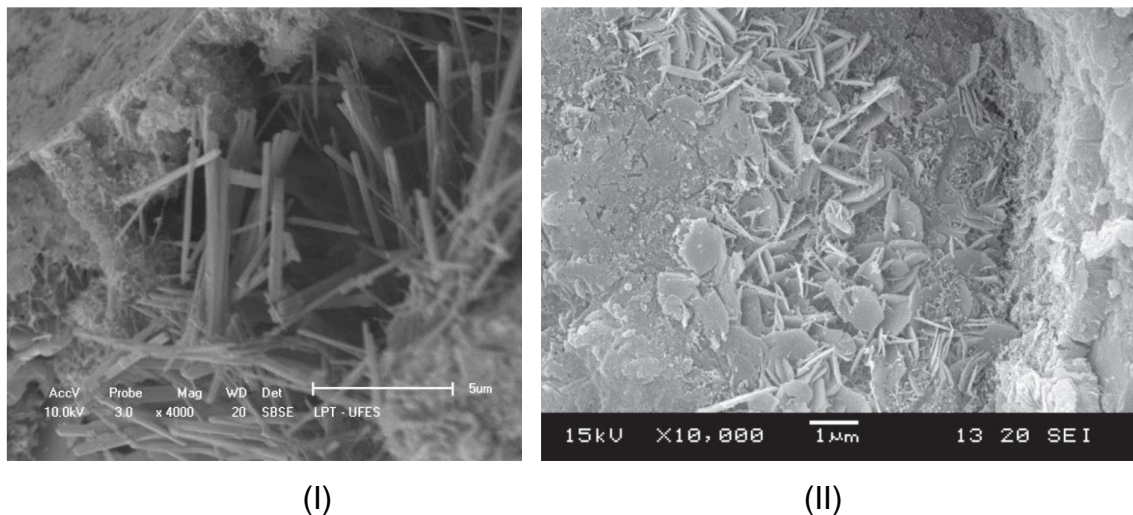
b) Aluminatos:

A hidratação dos aluminatos ocorre de forma imediata na reação do composto C_3A com água, levando ao endurecimento rápido da pasta. Essa reação forma hidratos cristalinos como C_3AH_6 , liberando no processo grande quantidade de calor de hidratação. A adição da gipsita ($CaSO_4 \cdot 2H_2O$) com o C_3A antes da mistura com água controla as reações iniciais desacelerando a reação. Este composto irá atuar na resistência mecânica nos primeiros dias de cura (MEHTA e MONTEIRO, 2008; NEVILLE, 2011).

Na prática não apenas as reações do C_3A com água que ganha importância, mas também as reações de hidratação do C_3A com a presença de sulfatos. Da mesma forma é importante frisar a reação de hidratação do C_3A com o ferroaluminato pois, ao reagir com água na presença de sulfato, os produtos formados se assemelham aqueles formados na hidratação do C_3A , sendo $C_4A\bar{S}H_{18}$ e $C_6A\bar{S}H_{32}$. O que pode-se notar é que a reação de hidratação dos aluminatos aplica-se tanto a fase C_3A quanto à fase ferrita do cimento Portland (MEHTA e MONTEIRO, 2008; BULLARD *et al.*, 2011).

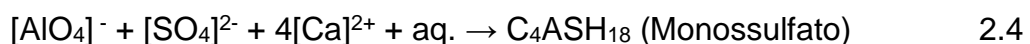
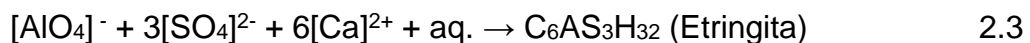
Segundo Mehta e Monteiro (2008) e Neville (2011) as reações que envolvem o C_3A com os sulfatos na presença de água, ocorre devido a solubilidade do C_3A diminuir na presença de íons de hidroxila, sulfato e álcalis. Sob condições adequadas, os sulfatos solúveis, tanto os alcalinos presentes no clínquer, quanto os de cálcio, adicionados nas formas de gipsita na etapa final de fabricação do cimento, dissolvem-se rapidamente e reagem com o aluminato tricálcico (C_3A). O produto cristalino da precipitação são estruturas em forma de agulhas do trissulfoaluminato de cálcio hidratado (etringita) ou finas estruturas hexagonais de monossulfoaluminato de cálcio hidratado, a depender das concentrações de aluminatos e íons sulfatos na solução (Figura 10).

Figura 10 - Microscopia eletrônica de varredura (MEV) - Cristais de Etringita (I) e Monossulfatos (II)



Fonte: Vazzoler (2015, p. 101) (I); Ma *et al.* (2011, p.12) (II)

As reações químicas de precipitação da hidratação dos aluminatos são representadas a seguir pelas equações 2.3 e 2.4 (MEHTA e MONTEIRO, 2008):



O primeiro hidrato a se cristalizar normalmente é a etringita, devido sua alta relação sulfato/aluminato na fase aquosa durante a primeira hora da hidratação. Nos cimentos Portland, com adição de 4 a 5% de gipsita, a etringita contribui para o enrijecimento, a pega e o desenvolvimento da resistência inicial. Com o desenvolvimento das reações de hidratação do cimento Portland pode ocorrer uma nova hidratação de C_3A e C_4AF , após o sulfato ter sido consumido, em que a concentração de íons aluminato volta a se elevar,

a etringita se torna instável e gradualmente passa a ser convertida para a fase de monossulfato, onde encontra-se a fase final de hidratação do cimento Portland com mais de 5% de C_3A (Equação 2.5) (MEHTA e MONTEIRO, 2008). Essa teoria da fase final apontada por Mehta e Monteiro (2008) entra em contraste com estudos de Taylor *et al.* (2001) onde ressaltam que nem sempre ocorre essa conversão da etringita, podendo persistir em argamassas e concreto por vários anos. A presença do hidrato de monossulfato no concreto de cimento Portland torna o concreto vulnerável ao ataque de sulfato (MEHTA e MONTEIRO, 2008).



A quantidade de gipsita necessária é proporcional ao aumento do teor de C_3A quanto mais fino o cimento maior a quantidade de C_3A disponível nas fases iniciais, o que exige maior quantidade de gipsita, porém o excesso de gipsita conduz a uma expansão e consequente ruptura da pasta de cimento (NEVILLE, 2011).

Deve-se, portanto, determinar através de ensaios normatizados o teor ótimo de gipsita do cimento, observando a geração do calor de hidratação, a fim de atingir resistência máxima do cimento e retração mínima em determinadas idades de hidratação (MEHTA e MONTEIRO, 2008).

2.1.2. Tipos de Cimento Portland

O cimento Portland pode apresentar-se em diferentes tipos, conforme materiais utilizados para sua produção. A Tabela 5 apresenta a composição dos nove tipos de cimentos normatizados no Brasil, a partir de consulta a base normativa da Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT).

Tabela 5 – Tipos de cimento Portland normatizados no Brasil

Norma Brasileira vigente**	Tipo de cimento	Sigla	Classes	Composição (% em massa)			
				Clínquer + gipsita	Escória granulada de alto-forno	Material pozolânico	Fíler carbonático
NBR 5732:91c	Comum	CP I	25,32,40	100	-	-	-
		CPI-S	25,32,40	99-95	1-5	1-5	1-5
NBR 11.578:91b	Composto	CP II-E	25,32,40	94-56	6-34	-	0-10
		CP II-Z	25,32,40	94-76	-	6-14	0-10
		CP II-F	25,32,40	94-90	-	-	6-10
NBR 5735:91e	Alto-forno	CP III	25,32,40	65-25	35-70	-	0-5
NBR 5736:91f	Pozolânico	CP IV	25,32	85-45	-	15-50	0-5
NBR 5733:91d	Alta resistência inicial	CP V-ARI	-	100-95	-	-	0-5
NBR 12.989:93	Branco estrutural	CPB	25,32,40	100-75	-	-	0-25
	Branco não estrutural	CPB	25,32,40	74-50	-	-	26-50
NBR 5737:92	Resistente a sulfatos	RS	25,32,40	*			
NBR 13.116:94	Baixo calor de hidratação	BC	25,32,40	*			

(*) Vai depender do tipo original do qual é derivado.

(**) As normas técnicas de cimento da ABNT atualmente estão em processo de revisão

Fonte: Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT)

Estes cimentos se diferem principalmente em relação as porcentagens de clínquer, sulfato de cálcio e das adições minerais, acrescentadas no processo de moagem final, como escórias, pozolanas e fíler calcário (BATTAGIN, 2011).

Em termos de produção em âmbito nacional, a Tabela 6 apresenta a produção anual total de cimento até 2013, com base nos dados do Sindicato Nacional da Indústria de Cimento (SNIC, 2014). Pode-se observar que o cimento Portland composto (tipo CPII) com adições nos três subtipos, com cinzas volantes, com escoria de alto forno e com pozolana é o mais produzido, aproximando-se de 60% da produção total, ao somar aos cimentos que recebem adições minerais em maiores teores (CPIII/CPIV), alcança um total de cerca de 90% dos cimentos produzidos e consumidos no Brasil em 2013.

Tabela 6 – Produção anual dos tipos de cimento no Brasil (em mil toneladas)

Tipo de cimento	Ano					
	2008	2009	2010	2011	2012	2013
CP I	346	84	88	103	98	263
CP II	33.080	34.662	38.474	38.659	39.743	41.249
CP III	8.879	7.967	8.345	9.347	10.000	9.405
CP IV	5.714	5.097	6.686	8.247	9.612	9.863
CP V	3.577	3.377	4.211	4.973	5.580	5.660
Branco	86	-	-	-	-	-
Total*	51.970	51.747	59.117	64.093	68.809	70.161

*Total com ajustes.

Fonte: SNIC, (2014).

As exigências normativas das características físico-mecânicas e químicas dos tipos de cimentos foram agrupadas na Tabela 7 conforme segue.

Tabela 7 - Exigências físico-mecânica e química dos variados tipos de cimento

Tipo de cimento	Físico – mecânica									Química				
	Classes	Finura		Tempo de pega	Expansibilidade (mm)	Resistência à compressão				Resíduo insolúvel	Perda ao fogo	Teores de óxidos (%)		
		#75 µm	Área específica (m²/kg)	Início	A quente	1 dia	3 dias	7 dias	28 dias			MgO	SO ₃	CO ₂
CP I	25	≤ 12	≥ 240	≥ 1	≤ 5	-	≥ 8	≥ 15	≥ 25	≤ 1	≤ 2	≤6,5	≤4	≤1
	32		≥ 250				≥ 10	≥ 20	≥ 32					
	CPI-S	40	≤ 10				≥ 280	≥ 15	≥ 25					
CP II-E	25	≤ 12	≥ 240	≥ 1	≤ 5	-	≥ 8	≥ 15	≥ 25	≤2,5	≤6,5	≤6,5	≤4	≤5
CP II-Z	32		≥ 250				≥ 10	≥ 20	≥ 32	≤ 16				
	40	≤ 10	≥ 280				≥ 15	≥ 25	≥ 40	≤2,5				
CP III	25	≤ 8	-	≥ 1	≤ 5	-	≥ 8	≥ 15	≥ 25	≤1,5	≤4,5	-	≤4	≤3
	32						≥ 10	≥ 20	≥ 32					
		40					≥ 12	≥ 23	≥ 40					
CP IV	25	≤ 8	-	≥ 1	≤ 5	-	≥ 8	≥ 15	≥ 25	-	≤4,5	≤6,5	≤4	≤3
	32						≥ 10	≥ 20	≥ 32					
CP V-ARI	-	≤ 6	≥ 300	≥ 1	≤ 5	≥ 14	≥ 24	≥ 34	-	≤1	≤4,5	≤6,5	*	≤3

*resistência à compressão de 91 dias por exemplo.

Fonte: Associação Brasileira de normas técnicas (ABNT)

2.2. Adições minerais na base do Cimento Portland

As adições minerais consistem em materiais silicosos e também carbonáticos finamente moídos, com propriedades cimentantes, pozolânicas e não reativas (efeito fíler), capazes de modificar a microestrutura da pasta, uma vez que interagem de forma química ou física com os produtos de hidratação do clínquer ou do cimento Portland (MEHTA e MONTEIRO, 2008; SILVA *et al.*, 2017).

Uma das principais estratégias para o aumento dos índices de sustentabilidade na produção do cimento, é a substituição de clínquer por adições minerais. Sendo os principais substitutos do clínquer, em comercialização, a escória de alto-forno e as cinzas volantes (DAMINELLI, 2013). Na Tabela 8 observa-se os dados da evolução da produção de cimento e o consumo de adições minerais para produção do cimento considerando toda a produção brasileira.

Tabela 8 – Evolução da produção de cimento com adições minerais no Brasil (em toneladas)

Ano	Cimento	Clínquer	Cinzas volantes e pozolanas	Escória de alto-forno
2009	40.449.701	28.303.477	-	-
2010	45.271.790	31.426.412	-	-
2011	49.072.518	33.387.807	202.174	-
2012	52.621.466	34.893.011	141.925	177.731
2013	54.329.309	36.451.881	229.319	247.729
2014	53.341.235	35.842.816	414.884	387.065

Fonte: WBCSD, (2016).

A previsão da produção de cimento para os próximos anos sugere que o teor de substituição de adições minerais na produção de cimento seja mantido ou aumentado. Em paralelo, deve-se ampliar os estudos relacionados às adições minerais a fim de suprir a demanda da produção cimenteira (DAMINELLI, 2013).

Países como a Alemanha, a França e o Brasil comercializam os cimentos Portland com incorporação das adições minerais já em seu processo de produção nas fábricas. Outros países como os Estados Unidos, incorporam as adições minerais ao cimento Portland por mistura simples ao cimento. Em qualquer dessas formas de adição a interação química e física entre a adição mineral e o cimento Portland é semelhante (SILVA *et al.*, 2017).

Segundo Mehta e Monteiro (2008) as adições minerais podem trazer benefícios a composição do concreto ao melhorar a resistência à fissuração térmica devido ao baixo calor de hidratação, aumentar a resistência final e a impermeabilidade devido ao refinamento dos poros, fortalecer a zona de transição na interface e aumentar a durabilidade do elemento em concreto no que diz respeito ao ataque de sulfato e a expansão álcali-agregado. Além de possuir justificativas econômicas e de sustentabilidade.

As propriedades das adições minerais dependem de como as mesmas irão interagir com os compostos presentes no cimento Portland, podendo atuar em ações físicas de empacotamento granulométrico conhecido como efeito fíler, e em ações químicas no processo de hidratação, características das adições cimentantes (ex. das escórias de alto forno) ou pozolanas (ex.: das cinzas volantes) (DAL MOLIN, 2005; MEHTA e MONTEIRO, 2008).

2.2.1. Materiais pozolânicos e as reações pozolânicas

Os materiais com propriedades pozolânicas são todos os silicatos e os aluminossilicatos, predominantemente na forma vítrea, que necessitam de outros componentes além da presença da água, para produzir materiais originados da hidratação do cimento Portland. (DAL MOLIN, 2005; MEHTA e MONTEIRO, 2008; SILVA *et al.*, 2017).

Segundo a norma brasileira da NBR 12.653 (ABNT, 2014b) as pozolanas podem ser classificadas em naturais e artificiais (classe N). Sendo as naturais de origem vulcânica ou sedimentar e as artificiais provenientes de tratamento térmico ou de subprodutos industriais com atividade pozolânica. Cinzas Volantes produzidas pela queima do carvão mineral em usinas termoeletricas (classe C), e quaisquer outros materiais que possuem atividade pozolânica e se enquadrem nos requisitos da norma citada (classe E).

A atividade pozolânica para ocorrer depende de parâmetros como a área específica, os teores de sílica e de alumina reativas, a estrutura desordenada (teor de vidro) e, principalmente, da sua capacidade de combinar com o hidróxido de cálcio para formar compostos com propriedades cimentantes, a qual deve ser comprovada por ensaios normalizados de atividade pozolânica (SILVA *et al.*, 2017).

Conforme apontado por Vazzoler (2015) o tratamento térmico pode destacar as potencialidades pozolânicas de materiais silicosos, desorganizando a estrutura cristalina, influenciado por diversos outros fatores como a taxa de resfriamento, a se tornar uma estrutura amorfa, com alta reatividade pozolânica.

A reação principal de hidratação do cimento Portland e formação do C-S-H sem adição de pozolana, é uma reação rápida, demonstrada pela equação 2.6



Ao adicionar pozolanas, a reação de formação do C-S-H torna-se lenta. Pois primeiro forma-se o hidróxido de cálcio da hidratação do cimento Portland e, em seguida, inicia-se a reação pozolânica, conforme mostrada pela equação 2.7.



A reação pozolânica não irá alterar a hidratação do cimento Portland, ela é uma reação complementar que integra o processo de hidratação, uma vez que resulta em um menor conteúdo de portlandita e em um aumento nos hidratos de silicato de cálcio (MASSAZZA, 1993)

A atividade pozolânica em um determinado material é avaliado seguindo vários métodos, tendo como princípios os citados na ABNT NBR 12.653 (ABNT, 2014b), que traça os requisitos químicos e físicos para que o material possa ser comercializado como pozolana. Entre eles, pode-se citar, a composição química, o teor de umidade, a perda ao fogo, aos álcalis disponíveis em Na_2O , a quantidade de material retido na peneira 45 μm , o índice de desempenho com cimento Portland aos 28 dias de idade e o índice de atividade pozolânica com a cal aos 7 dias de idade.

A ABNT NBR 5.752 (ABNT, 2014a) determina o índice de desempenho da resistência à compressão aos 28 dias de uma argamassa produzida com a substituição de 25% de cimento Portland em massa de material pozolânico. A resistência à compressão da argamassa produzida com pozolana deve ser $\geq 90\%$ a resistência à compressão da argamassa de referência.

A ABNT NBR 5.751 (ABNT, 2015a) trata-se de um método indireto de avaliação do potencial reativo, onde o índice de atividade pozolânica (IAP) com cal é mensurado

através do ensaio de resistência à compressão da argamassa produzida com uma parte, em massa, de hidróxido de cálcio e mais uma quantidade de material pozzolânico, que irá corresponder ao dobro do volume do hidróxido de cálcio. A resistência à compressão da argamassa produzida para o ensaio de IAP com cal deve ser superior a 6MPa.

Outros ensaios complementares como o Método de Chapelle, a Difractometria de raios X, a determinação do consumo de CH pela termogravimetria e técnicas calorimétricas para determinação do calor de hidratação também podem ser utilizados.

2.2.2. Produção de cimento com base em pozolanas

O uso de cimentos contendo pozolanas, segundo Mehta e Monteiro (2008), resulta principalmente em três aspectos de importância técnica oriundos da reação pozzolânica. O primeiro relaciona-se com a reação lenta, contribuindo para que o ganho de resistência mecânica e as taxas de liberação de calor também sejam lentos. Segundo, em vez de produzir hidróxido de cálcio (portlandita) a reação consome portlandita, diferentemente do que ocorre com a hidratação do cimento Portland comum, contribuindo para durabilidade da pasta hidratada. E o terceiro aspecto está relacionado com a geração de produtos eficientes em preencher espaços capilares, melhorando a resistência e impermeabilidade do sistema.

Dos nove tipos de cimento Portland normatizados e comercializados no Brasil, dois são compostos com adições de materiais pozzolânicos, o cimento Portland composto tipo CP II-Z com incorporação de 6% a 14% de pozolana em relação a massa total (ABNT, 1991) e o cimento Pozolânico tipo CP IV, com 15% a 50% de pozolana em relação à massa total (ABNT, 1999).

A pozolana mais empregada na produção de cimento em âmbito nacional são as cinzas volantes provenientes dos processos de calcinação do carvão mineral. Estima-se a geração de aproximadamente 3 milhões de toneladas de cinzas ao ano provenientes das termoeletricas. As principais características deste material refere-se a sua granulometria que varia entre 0,01 a 100µm e sua composição mineralógica predominantemente vítrea de 60% a 85% de sílica amorfa (SILVA *et al.*, 2017). Conforme Tabela 9 dos dados compilados do GNR (WBCSD, 2016), no ano de 2014 cerca de 1,5 toneladas de cinzas volantes foram utilizadas para a produção de cimento, representando cerca de 2,7% do teor de cinzas em relação ao volume de cimento.

Tabela 9 – Consumo de cinza volante na fabricação de cimento pozolânico no Brasil (em toneladas)

Ano	Cimento	Cinzas Volantes	Teor de cinzas volantes (%)
1990	18.620.730	505.914	2,7%
2000	28.959.488	1.057.509	3,6%
2005	27.139.597	842.137	3,1%
2006	29.768.747	858.262	2,9%
2007	36.739.049	941.881	2,6%
2008	40.162.122	1.162.259	2,9%
2009	40.449.701	1.126.511	2,9%
2010	45.271.790	1.269.904	2,9%
2011	49.072.518	1.233.648	2,5%
2012	52.621.466	1.415.162	2,6%
2013	54.329.309	1.436.249	2,7%
2014	53.341.235	1.421.056	2,7%
TOTAL	476.475.751	505.914	-

Fonte: WBCSD, 2016

Outros materiais residuais estão sendo estudados para trabalharem como adições minerais na produção do cimento com características de pozolanicidade como as cinzas vegetais, que possuem alto teor de sílica e produzem materiais potencialmente aglomerantes, são elas as cinzas de casca de arroz e as cinzas de bagaço de cana-de-açúcar (JOHN *et al.*, 2003).

2.2.3. Avaliação de pozolanicidade

A atividade pozolânica de um material pode ser avaliada através de diversos métodos como os físicos, químicos, mecânicos e microestrutural.

2.2.3.1. Composição química

Ao avaliar as características químicas em materiais pozolânicos, os compostos determinados são óxidos de silício, de alumínio, de ferro, de cálcio e a presença do anidrido sulfúrico (JOHN *et al.* 2003). O composto de maior interesse é a sílica, devido a capacidade de formar silicatos de cálcio hidratados, responsáveis pela melhoria na resistência mecânica do composto. Além da sílica, a presença de alumina é importante ser observada, pois irá favorecer a solubilidade da fase amorfa em meio alcalino, formando aluminatos e sílico-aluminatos de cálcio (SILVA *et al.*, 2017).

John *et al.*, (2003) apontam que a presença do anidrido sulfúrico proveniente da presença de substâncias sulfuradas na matéria-prima calcinada ou do próprio combustível no processo térmico de queima do resíduo influencia de forma particular, uma vez que pode causar expansão por formação de etringita já nas primeiras idades do processo de hidratação.

Os limites aos teores dos compostos químicos previstos na ABNT NBR 12.653 (ABNT, 2014b) prescreve as características de pozolanicidade sendo a porcentagem de anidrido sulfúrico, por exemplo, o valor máximo de 5% em relação à composição do resíduo.

Para as análises dos compostos químicos as técnicas aplicadas podem ser por fluorescência de raios X, difração de raios X, ensaio de termogravimetria (TR) ou métodos por via úmida (JOHN *et al.*, 2003; SILVA *et al.*, 2017).

2.2.3.2. Material Vítreo

Materiais vítreos são sólidos não cristalinos, ou seja, que não possuem estrutura cristalina organizada e sofrem o fenômeno de transição vítrea – passam do estado líquido para o sólido sem modificar as propriedades termodinâmicas (ZANOTTO, 1991)

A formação no estado vítreo é conduzida principalmente pela composição química e pela velocidade de resfriamento. Convencionalmente os óxidos não cristalinos tratam-se por vidros, no entanto há inúmeros outros elementos químicos e polímeros amorfos. O processo de resfriamento deve ser rápido, impedindo que os átomos se organizem em uma estrutura cristalina (ZANOTTO, 1991; SILVA *et al.*, 2017).

Em pozolanas o teor de vidro influencia na sua reatividade pela porcentagem de elementos amorfos. Segundo Silva *et al.*, (2017) uma cinza volante pode vir a apresentar de 70 a 85% de fase vítrea, bem como fases cristalinas inertes como o quartzo.

O teor de vidro pode ser verificado através dos ensaios de difração de raios X. Materiais contendo vidro silicosos mostram um halo centrado em torno de $22^\circ 2\theta$, sobrepostos em picos de diferentes formas cristalinas da sílica, como o quartzo ($26,6^\circ$ e $20,8^\circ 2\theta$) e a cristobalita ($21,9^\circ 2\theta$) (MILLET *et al.*, 1977 *apud* JOHN *et al.* 2003). Ou por contagem do teor de vidro por meio do microscópio óptico.

2.2.3.3. Finura

Nos estudos sobre pozolana é fundamental caracterizar a finura empregada. O aumento da finura do material pozolânico, influencia na ativação física ou mecânica da mistura ao produto final. Quanto mais fino o material a dissolução se desenvolve mais rapidamente, devido à maior área de contato (MASSAZZA, 1993; SILVA *et al.*, 2017).

De acordo com John *et al.*, (2003) a finura irá influenciar outros fatores como o aumento da área específica (cm^2/g) que cresce na razão inversa da diminuição do diâmetro e devido a capacidade de partículas menores resfriarem mais rapidamente, consequentemente, podem apresentar maior teor de vidro.

Os ensaios para determinação da finura podem ser realizados através da fração retida na peneira # 200, de abertura de malha de $75\mu\text{m}$, granulometria a *laser* ou pelo ensaio do método Blaine. Recomenda-se que as partículas de pozolana apresentem superfície específica superior a $3.000 \text{ cm}^2/\text{g}$ e/ou quase que a totalidade das partículas abaixo da peneira de malha $0,035\text{mm}$ (JOHN *et al.*, 2003).

2.3. Produção das rochas ornamentais, beneficiamento e geração dos resíduos

De acordo com as especificações da Associação Brasileira de Normas Técnicas - ABNT, nos termos da ABNT NBR 15.012:2003 - Rochas para revestimentos em edificações – Terminologia (ABNT, 2003), define rochas ornamentais como materiais rochosos naturais, extraídos a partir de pedreiras sob a forma de blocos ou placas, submetido a diferentes graus ou tipos de beneficiamento.

As rochas comercialmente mais conhecidas são os mármore agrupados em rochas carbonáticas e os granitos, que são rochas silicáticas. Outros tipos também são importantes para o setor, como os quartzitos, serpentinitos, travertinos e ardósias (SARDOU, 2013).

A produção mundial de rochas ornamentais conforme dados compilados do Departamento Nacional de Produção Mineral (DNPM) no ano de 2014 atingiu 136.500 Mt, tendo os países asiáticos nas três primeiras posições, com a China respondendo por 31,1% da produção. Em quarta posição no ranking mundial encontra-se o Brasil (Tabela 10), com a produção estimada em 10,13 Mt em 2014 correspondendo a 7,4% da produção.

Tabela 10 - Ranking mundial da produção de rochas ornamentais

Ranking	Países	Produção anual (mil toneladas)				(%)
		2011	2012	2013	2014	
1º	China	33.000	38.000	39.500	42.500	31,1
2º	Índia	13.250	17.500	19.500	22.000	14,7
3º	Turquia	10.000	11.500	12.000	11.500	8,4
4º	Brasil	9.000	9.300	10.500	10.100	7,4
5º	Irã	8.500	7.000	6.500	7.000	5,1
6º	Itália	7.800	7.250	7.000	6.750	4,9
7º	Espanha	5.750	5.250	5.000	4.850	3,6
8º	Egito	3.500	3.000	3.000	4.200	3,1
9º	Portugal	2.750	2.750	2.650	2.750	2,0
(...)	Outros países	18.050	23.150	24.350	26.950	19,7
TOTAL		111.500	123.500	130.000	136.500	100

Fonte: DNPM, 2015

A região do sudeste brasileiro, com destaque para o estado do Espírito Santo, é a principal responsável por esse volume apresentado de produção de rochas ornamentais. A região Sudeste foi responsável em 2014 por 64% da produção nacional e a região Nordeste 26% (DNPM, 2015), sendo o estado do Espírito Santo representante de cerca de 48% dessa produção regional (ULIANA, 2014).

Muitos países como Índia, Egito, Brasil, Itália e Espanha possuem diversas indústrias de beneficiamento de mármore e granito espalhadas pelo seu território. Mashaly *et al.*, (2016) apontam como uma das mais importantes atividades industriais em toda economia do mundo. No entanto, devido ao processo de descarte dos resíduos em diferentes estágios as indústrias de mármore e granito contribuem de forma significativa com os problemas ambientais (ALIABDO *et al.*, 2014).

Os reais números referentes ao montante de descarte em aterros nos países apresentados são muitas vezes inacessíveis, visto não serem monitorados (ALIABDO *et al.*, 2014). No Brasil a quantidade estimada de geração é de 240.000 toneladas/ano de lama das rochas ornamentais – mármore e granito (MOURA e GONÇALVES, 2002).

A indústria da construção civil aparece como maior interessada na utilização destes resíduos devido, principalmente, a quantidade e pelas características físicas e químicas

semelhantes aos compostos das matérias-primas do principal produto do setor: o concreto.

O processo de beneficiamento das rochas ornamentais refere-se ao desdobramento do material bruto extraído nas pedreiras em forma de bloco, pelo qual os blocos são beneficiados, através da serragem (corte do bloco) em chapas, por teares em dimensões variadas para posterior polimento, acabamento, esquadrejamento até sua dimensão final (SARDOU, 2013). Nesse processo cerca de 20% a 30% de massa do bloco é convertido em resíduo com características de lama (BACARJI *et al.*, 2013, MASHALY *et al.*, 2016).

Os equipamentos que executam o corte do bloco são denominados teares (Figura 11) e podem ser constituídos por lâminas metálicas (tradicionais) ou multifios diamantados (SARDOU, 2013). A principal diferença do funcionamento entre um tear multifio diamantado e os teares multilâminas de aço, consiste que estes operam com cal e granalha no processo de serragem dos blocos. E o multifios diamantado opera apenas com lâminas ou fios diamantados, dispensando o uso de cal e granalha de aço (CHIODI FILHO e KISTEMANN, 2007).

Figura 11 - Tear de lâmina metálica (I). Tear com fio diamantado (II)



Fonte: Acervo da autora (2016)

Em 2011 registrou-se mudanças tecnológicas no parque brasileiro de beneficiamento de chapas ao iniciar a substituição significativa dos teares de lâminas por teares multifios diamantados, projetando-se para o ano de 2020 cerca de 80% da capacidade brasileira de serragem de chapas serem efetuadas com os teares multifios. Além das vantagens na melhoria da produtividade e pela qualidade das chapas serradas, esses teares

caracterizam-se pela isenção de ferro nos rejeitos do processo, o que facilita o seu reaproveitamento para usos diversos (CHIODI FILHO e KISTEMANN, 2014).

No processo de desdobramento nos teares com fios diamantados, a água aspergida por chuveiros (sem adição de gralha e cal) é responsável por promover a limpeza, resfriamento e lubrificação dos fios. Por não utilizar misturas abrasivas nesse processo, os rejeitos podem ser considerados de menor impacto ao meio ambiente. O descarte da mistura proveniente do pó da rocha serrada e água, gera o resíduo de beneficiamento de rochas ornamentais (RBRO), com características de lama (CALMON e SILVA, 2006).

No estado do Espírito Santo, após a aprovação da Instrução Normativa nº 019/2005 (ESPÍRITO SANTO, 2005) a lama descartada pelo processo de beneficiamento, antes diretamente depositada em aterros, é encaminhada a lagoas ou tanques de sedimentação, para permitir o reaproveitamento da água no processo industrial (Figura 12). A parte sólida do rejeito, ainda com alguma umidade, é enviada para descarte em aterros industriais ou, como prática de algumas empresas, o material ainda passa pelo filtro-prensa (Figura 13), que permite a reutilização de uma parcela maior da água contida no material, antes de serem encaminhados ao aterro (VAZZOLER, 2015).

Figura 12 - Lagoa de sedimentação



Fonte: Acervo da autora (2016)

Figura 13 – Equipamento filtro-prensa



Fonte: Acervo da autora (2016)

O resíduo descartado ao ser transportado para aterros industriais, além de ser prejudicial ao meio ambiente, gera gastos para as empresas. Sua disposição final sob a forma de aterros (Figura 14) provoca a formação de grandes ambientes desérticos (CALMON e SILVA, 2006).

Figura 14 – Aterro de resíduos de rochas ornamentais



Fonte: Acervo da autora (2016)

A classificação quanto aos riscos ao Meio Ambiente e à saúde dos resíduos de origem industrial, são analisados conforme a norma ABNT NBR 10004 – Resíduos Sólidos: classificação (ABNT, 2004). Esta norma divide os resíduos em duas classes: I – resíduos perigosos e II – resíduos não perigosos (IIA - não inertes e IIB – inertes).

Soares (2014) afirmou conforme resultados dos ensaios de lixiviação e solubilização a classificação do RBRO utilizado nesse estudo como resíduos de Classe II A – não Perigoso – não Inerte. No entanto conforme estudos apresentados no Quadro 1 o RBRO pode ser utilizado como um subproduto da construção civil.

Dessa forma o processo de descarte em aterros do RBRO torna-se claro não ser a melhor solução para o problema, tornando-se interessante o intercâmbio entre a comunidade científica – e o setor industrial, tanto para as indústrias quanto para os órgãos ambientais, o aproveitamento desse resíduo.

2.3.1. Estudos com a aplicação do Resíduo de beneficiamento de rochas ornamentais para fabricação de Cimento Portland

Os resíduos do beneficiamento de rochas ornamentais estão sendo estudados para incorporação nos diversos materiais tradicionais da construção civil desde matrizes cerâmicas (MENEZES *et al.*, 2005; ACCHAR *et al.*, 2006; SABOYA *et al.*, 2007), betuminosas (KARASAHIN e TERZI, 2007; AKBULUT *et al.*, 2012) e cimentícias (KALA, 2013; RANA *et al.*, 2015; BACARJI *et al.*, 2013).

Na fabricação do cimento Portland três tipos de aplicação do resíduo de rochas ornamentais foram estudados para esta pesquisa, desde a incorporação no cimento já pronto (JAIN e GARG, 2008; ALIABDO *et al.* 2014; KIRGIZ, 2016; MASHALY *et al.*, 2016; EL-SAYED *et al.* 2016), a substituição em massa de clínquer moído (ARUNTAŞ *et al.*, 2010; ARRIVABENE *et al.*, 2012) e a substituição da matéria-prima para a produção do clínquer (PEREIRA *et al.*, 2008; YEN *et al.*, 2011; KIRGIZ, 2014; GADO, 2016).

Nas análises dos estudos apresentados no Quadro 2 a aplicação do resíduo para a produção do cimento apresentaram melhorias nas características físicas e químicas dos cimentos propostos obtendo resultados acima dos valores admitidos, resultando na melhoria do produto final e a viabilidade na aplicação do resíduo.

Os estudos apontaram teores ótimos para incorporação em massa de cimento Portland Comum de 5% até 35% (JAIN e GARG, 2008; ALIABDO *et al.* 2014; KIRGIZ, 2016; MASHALY *et al.*, 2016; EL-SAYED *et al.* 2016), em massa de clínquer de até 10% (ARUNTAŞ *et al.*, 2010; ARRIVABENE *et al.*, 2012) e na matéria-prima do clínquer um teor máximo ótimo de 77% na introdução do resíduo de beneficiamento de rochas

ornamentais para produção do cimento (PEREIRA *et al.*, 2008; YEN *et al.*, 2011; KIRGIZ, 2014; GADO, 2016).

Quadro 2 - Estudos da incorporação de resíduos de mármore e granito na fabricação de cimento Portland

	Autores	Materiais	Uso proposto	Ensaio realizado
Introdução do resíduo em massa de cimento	El-sayed <i>et al.</i> , (2016)	Cimento, água e resíduo de mármore (5%)	Adição do resíduo para produção de cimento Portland composto	Resistência à compressão, análises térmicas, início e fim de pega e DRX.
	Aliabdo <i>et al.</i> , (2014)	Cimento, areia siliciosa natural, água, cal, resíduo de mármore (7,5%,10%,15%)	Adição do resíduo para produção de cimento Portland composto e concreto	Finura, área específica, Início e fim de pega, expansão de Le Chatelier, Resistência à compressão
	Jain e Garg (2008)	Cimento e resíduo de mármore (20%)	Adição do resíduo no Cimento Portland, investigando o efeito do cromo (Cr - VI) na sua solidificação e hidratação.	Início e fim de pega, DRX, resistência à compressão, lixiviação
	Kirgiz (2016)	Cimento, areia, água, nanografite, resíduo de mármore (35%)	Análise da substituição do resíduo para produção de cimento Portland composto e argamassa	DRX, MEV, absorção de água, resistência à compressão.
	Mashaly <i>et al.</i> , (2016)	Cimento, areia, dolomita, resíduo de mármore (10%,20%,30% e 40%)	Substituição do resíduo para produção de cimento Portland composto e concreto	FRX, DRX, consistência normal, início e fim de pega, densidade, absorção de água e porosidade aparente, resistência à compressão e a flexão.
Introdução do resíduo em massa de clínquer	Arrivabene <i>et al.</i> , (2012)	Escória de aciaria, resíduo de granito, clínquer, calcário e gipsita.	Adição do resíduo na mistura pós moagem do clínquer para produção cimento Portland composto	Área específica, resistência à compressão e expansibilidade, perda ao fogo, resíduo insolúvel, trióxido de enxofre, anidrido carbônico, % Fe ₂ O ₃ , %CaO livre, finura, início e fim de pega, massa específica.
	Arunta <i>et al.</i> , (2010)	Areia, gipsita, resíduo de mármore (2,5%,5%, 7,5% e 10%)	Adição do resíduo na mistura, pós moagem do clínquer, para produção cimento Portland composto	Resistência à compressão, início e fim de pega, DRX, área específica.
Introdução do resíduo na matéria-prima do clínquer	Gado (2016)	Caulim (25%, 20% 15%), resíduo de mármore (55%, 60%, 65%) e gipsita (20%)	Substituição do resíduo na fabricação do clínquer.	DRX, infravermelho e MEV.
	Kirgiz (2014)	Resíduo de mármore ultrafinos (77%, 79% e 81%) resíduos de tijolos ultrafinos (19%, 21% e 23%) e água	Substituição do resíduo na fabricação do clínquer.	DRX, MEV e pozolanicidade
	Yen <i>et al.</i> , (2011)	Resíduo de mármore (20%, 30%, 40% e 80%), calcário, areia, argila e escória.	Substituição do resíduo na fabricação do clínquer.	DRX, análises termicas e porosidade

Fonte: Elaborado pela autora (2016)

Nos ensaios físicos da incorporação do resíduo Aliabdo *et al.* (2016) observaram que os valores de água para pasta de consistência normal não apresentaram variações consideráveis com o aumento na incorporação do resíduo de beneficiamento do mármore e granito, assim como os dados obtidos no ensaio de tempo inicial e final de pega e expansibilidade, no entanto todos os valores cumpriram com os requisitos da norma estudada. Essa análise também foi apontada pelos autores El-sayed *et al.*, (2016), Aruntas *et al.*, (2010), Jain e Garg (2008) e Mashaly *et al.*, (2016).

Em relação aos resultados dos ensaios de finura dos cimentos, tanto no ensaio de peneira como no Método Blaine, o aumento do teor de incorporação do resíduo resultou em cimentos mais finos, devido as partículas do resíduo possuírem menor índice de finura e maior área específica que a do cimento (ARRIVABENE *et al.*, 2012; ALIABDO *et al.*, 2016).

Ao observar os resultados dos ensaios de resistência à compressão aos 28 dias dos teores ótimos, os valores das amostras com introdução do resíduo obtiveram um aumento na resistência à compressão ao compará-los com as referências estudadas. Kirgiz *et al.*, (2016), na amostra com 35% de introdução do resíduo de mármore e nanografite obtiveram uma resistência à compressão de 45MPa chegando aos 52,5MPa aos 90 dias.

Arrivabene *et al.*, (2012) observou a influência da área específica na resistência à compressão, pois ao adequar os valores de área específica dos resíduos conforme os procedimentos normativos, os valores da resistência à compressão atingiram os patamares estabelecidos pela norma, chegando a 45MPa aos 28 dias de cura.

No estudo de Mashaly *et al.*, (2016) foram realizados os ensaios de absorção de água, porosidade aparente e densidade em pastas de cimento (conforme ASTM C 20, 2000). Os resultados dos ensaios concluíram que a porosidade aparente aumenta com o aumento do teor de resíduos devido ao alto valor da área específica do resíduo, que consequentemente levou ao aumento na absorção de água. No entanto aos 28 dias a porosidade aparente e a absorção de água diminuíram devido a hidratação das fases do cimento e da formação de outros produtos de hidratação que preenchem os poros.

Segundo Jain e Garg (2008), foi observado no ensaio de DRX da pasta hidratada aos 28 dias de idade a redução dos picos de alita e belita devido a formação do gel C-S-H. Também foi possível notar que a adição do resíduo (composto pelo beneficiamento do mármore) acelerou a formação da etringita em pequenas idades devido a presença do

carbonato de cálcio. O excesso de carbonato de cálcio propiciou a aceleração da hidratação do C_3S nas idades iniciais.

É interessante pontuar que os estudos apresentados no Quadro 2 fizeram uso do RBRO em seu estado puro para a produção de cimento, ou seja, sem tratá-lo termicamente antes da mistura. Segundo Kakali *et al.*, (2001), em uma certa temperatura de calcinação (ativação térmica em torno de 600-950°C), minerais argilosos tendem a exibir maior pozolanicidade devido à perda de água quimicamente combinada, ruptura de ligação e até mesmo ruptura de sua estrutura cristalina.

Verifica-se poucos estudos desenvolvidos em outros países que utilizaram o resíduo de beneficiamento de rochas ornamentais tratado termicamente: Marmol *et al.*, (2010), Al-Akhras e Ababneh (2010) e recentemente Medina *et al.*, (2017).

Marmol *et al.*, (2010) desenvolveram um trabalho sobre o resíduo do beneficiamento de rochas ornamentais tratado termicamente até 900°C tendo como foco a mudança na coloração do resíduo para que pudesse ser aplicado como pigmento em argamassas. O fenômeno da coloração foi explicado pelos autores devido a cristalização do composto presente Fe_2O_3 , que passa a apresentar uma cor alaranjada após o tratamento térmico, dessa forma das cinco amostras apresentadas no estudo, a amostra com maior percentual de Fe_2O_3 foi aplicado na argamassa viabilizando seu uso.

Al-Akhras *et al.*, (2010) pesquisaram a utilização do resíduo tratado termicamente a uma temperatura de 700°C como substituto parcial da areia na proporções de 0%, 5%, 10% e 15% para confecção de argamassas. Os autores não deixam claro que o tratamento térmico foi aplicado para transformar o resíduo em pozolana, apenas afirmam que houve melhoria nas propriedades mecânicas das matrizes cimentícias comparadas a aplicação do mesmo resíduo sem tratamento.

Foi observado por Al-Akhras *et al.*, (2010), que com aumento na introdução do resíduo tratado termicamente ocorreu uma redução na consistência da argamassa e aumento na resistência à compressão. O resíduo utilizado apresentou uma finura de 710 m^2/Kg obtida via ensaio Blaine, no entanto não possui composição silico-aluminosa ao fato de possuir apenas 5,97% de sílica (SiO_2) e apenas 1,09% de alumina (Al_2O_3), fato este que,

possivelmente, caracteriza um resíduo proveniente de rochas tipo mármore ao apresentar 76,09% de CaO.

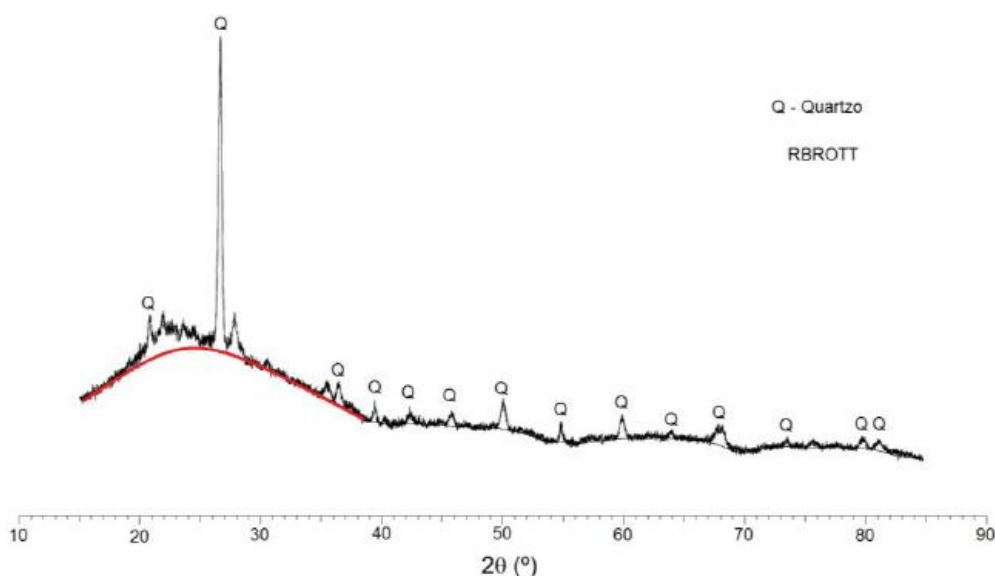
Recentemente Medina *et al.*, (2017) exploraram o efeito da temperatura de calcinação a 600 e 700°C da lama de beneficiamento de rochas ornamentais proveniente de rochas do tipo granito com composição química de 69,6% de SiO₂ e 15% de Al₂O₃, estudando sua composição, estrutura, pozolanicidade e mineralogia. Foi observado pelos autores que ocorreu uma pequena melhoria em relação a pozolanicidade na aplicação do tratamento térmico devido algumas estruturas necessitarem de temperaturas acima de 900°C para se modificarem, o que inviabilizou seu estudo como aplicação do resíduo como pozolana.

Em âmbito nacional, as pesquisas desenvolvidas pela Universidade Federal do Espírito Santo – UFES, Uliana (2014) desenvolveu o estudo para o tratamento térmico do resíduo de beneficiamento de rochas ornamentais. Este estudo foi aprimorado por Vazzoler (2015) e aplicado em matrizes cimentícias por Mittri (2016), Degen (2017) e Oliveira (2017a). Os resultados mostraram que ao tratar termicamente o RBRO a 1200°C, destacou-se as potencialidades pozolânicas do resíduo, reorganizando a estrutura de cristalina para uma estrutura potencialmente amorfa.

Vazzoler (2015) investigou a potencialidade pozolânica do RBRO_{TT} para a produção de pasta cimentícia seguindo os parâmetros da ABNT NBR 12.653 (ABNT, 2014b), por meio dos ensaios de Fluorescência de raios X e Difractometria de raios X, avaliando sua microestrutura por imagens originadas por microscópio eletrônico de varredura (MEV). Concluiu que o RBRO_{TT} possui capacidade pozolânica, tendo características capazes de proporcionar uma microestrutura mais densa e uma possível intensificação da produção de C-S-H.

Conforme observado na Figura 15 do difratograma de raios X do RBRO_{TT} a 1200°C pode-se identificar picos cristalinos de sílica (SiO₂), embora seja possível a identificação de uma banda de halo amorfo no intervalo de aproximadamente 15° a 40°. Segundo estudos de Vazzoler (2015) apesar de apresentar picos bem definidos, característicos de compostos quimicamente estáveis, o aparecimento do halo amorfo, indica uma mistura de fases, na presença de material amorfo na amostra.

Figura 15 - Difratoograma de raios X do RBROTT



Fonte: Vazzoler (2015), pág 90.

Para avaliar aspectos mecânicos e de durabilidade em concretos com adição e substituição de RBROTT, Mittri (2016) e Degen (2017) produziram concretos com diferentes relações água/cimento e teores de adição de 5% a 20% de RBROTT em relação a massa de cimento. Os ensaios mecânicos apontaram que a introdução de RBROTT no concreto proporcionou um aumento significativo na resistência à compressão, principalmente em idades mais avançadas. Os autores avaliaram a durabilidade dos concretos por meio de ensaios de penetração de íons cloreto e concluíram uma redução do ingresso de cloretos aproximadamente de 70% a 90% com a presença do resíduo no concreto.

Os aspectos reológicos foram avaliados por Oliveira (2017a) analisando a influência da adição de RBROTT em pastas cimentícias. Observou aumento significativo na tensão de escoamento e viscosidade, além de aumento nas propriedades mecânicas de resistência à compressão nas argamassas produzidas com 10%, 15% e 20% de adição de RBROTT.

Analisando os estudos dos autores apresentados verifica-se que a incorporação do resíduo de beneficiamento de rochas ornamentais mostra-se tecnologicamente viável para produção de subprodutos da construção civil em diferentes tipos de materiais, desde que teores ótimos de incorporação sejam atendidos. Os estudos sobre essa utilização têm sido ampliados ao longo dos anos. Além das características físicas e químicas do resíduo, a

sua disponibilidade estimulam novas pesquisas visando a sua incorporação nos diversos materiais na construção civil e à diminuição do impacto ambiental causado por seu descarte.

Com isso aponta-se que a introdução do RBRO_{TT} para produção do cimento composto é um estudo inovador onde as análises e discussões dos resultados serão apresentados nessa dissertação.

CAPÍTULO 3

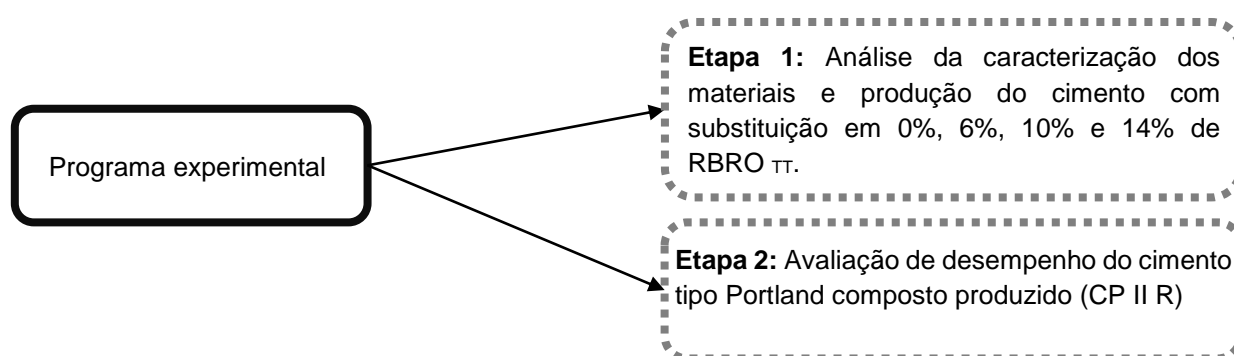
3. PROGRAMA EXPERIMENTAL, MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo serão apresentadas as principais definições do planejamento dos experimentos e etapas do programa experimental, com o detalhamento do procedimento da caracterização dos materiais, método de processo de obtenção do resíduo tratado termicamente e da produção do cimento proposto, bem como as variáveis existentes e os materiais utilizados.

3.1. Programa experimental e planejamento dos experimentos

Para determinar os ensaios a serem realizados em laboratório assim como os materiais e as variáveis, o programa experimental foi dividido em duas etapas (Figura 16) e através dele foi possível obter os resultados e discussões finais.

Figura 16 - Apresentação das etapas do programa experimental

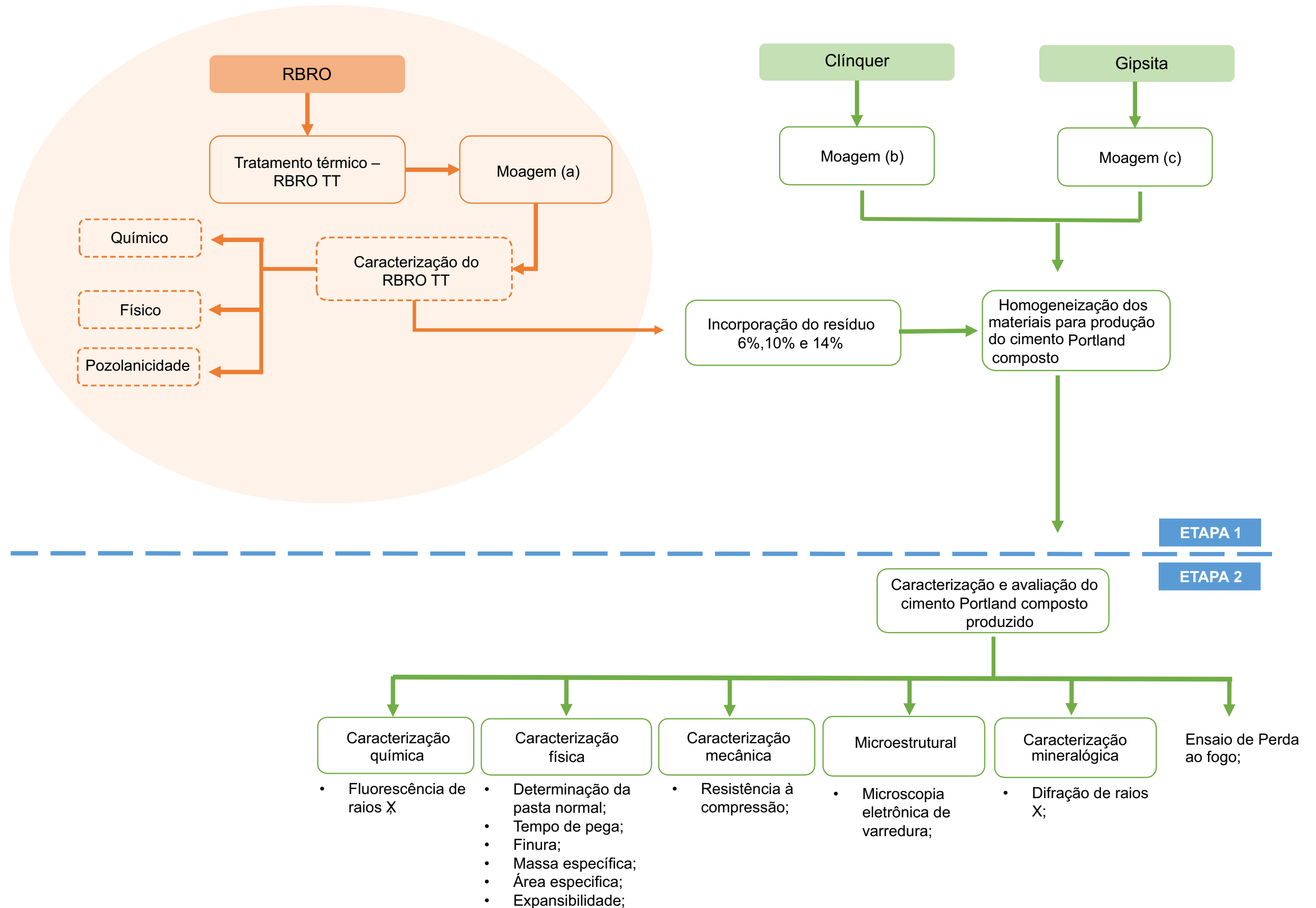


Fonte: Elaborado pela autora (2016)

A etapa 1 constitui-se na apresentação dos resultados da caracterização química, física e de pozolanicidade do resíduo após tratamento térmico analisados e desenvolvidos recentemente por Degen (2017) e Oliveira (2017a). A caracterização do clínquer e da gipsita conforme processo de moagem e homogeneização granulométrica. Os materiais para produção dos cimentos, denominados nesta pesquisa de CP II R, foram misturados conforme teores pré determinados de substituição do RBRO_{TT} em massa de clínquer considerando o teor máximo de 5% de gipsita.

A etapa 2, de avaliação dos cimentos Portland composto formados, fez-se a análise química, física, mecânica, mineralógica e microscópica das amostras com as diferentes porcentagens de incorporação do RBRO_{TT}, tendo como referencial o cimento Portland com 0% de introdução do resíduo, denominado de CP_{REF}, para as análises da elevação das porcentagens. E um segundo referencial, o cimento Portland comercializado tipo CP II Z-32, denominado de CP_{REF2}.

O fluxograma do programa experimental está representado na Figura 15, e demonstra os processos seguidos conforme etapas apresentadas.



Com base na estrutura do fluxograma foram definidas as variáveis que irão influenciar nos resultados dos ensaios. Para este trabalho se dividiram em: variáveis independentes (parâmetros alterados de forma controlada), variáveis de controle (parâmetros que se mantêm constantes) e variáveis resposta.

3.1.1. Variáveis independentes

As variáveis independentes (Tabela 11) são introduzidas intencionalmente para verificar a relação entre suas variações e a influência que produzem nas variáveis de controle.

Tabela 11 - Níveis das variáveis independentes

Variáveis independentes		Nº de níveis	Níveis
ETAPA 2	Porcentagem de introdução de resíduo tratado termicamente	4	0%, 6%, 10% e 14%
	Idades dos corpos de prova	5	3, 7, 28, 91, 120 dias

Fonte: Elaborado pela autora (2017)

3.1.2. Variáveis de controle

As variáveis de controle (Quadro 3) têm grande influência nas variáveis independentes e de resposta, apesar de não serem caracterizadas como objeto de estudo.

Quadro 3– Variáveis de controle

Variáveis de controle	
ETAPA 1	Tempo de moagem do clínquer
	Tempo de moagem da gipsita
	Procedimento de secagem, tratamento térmico e moagem do resíduo
	Origem dos materiais
ETAPA 2	Relação água/cimento
	Preparação, moldagem e cura dos corpos de prova
	Cimento usado como referencial comercial (CP II Z-32)
	Tempo de secagem dos materiais na estufa

Fonte: Elaborado pela autora (2017)

3.1.3. Variável de resposta

As variáveis de respostas (Quadro 4) são obtidas de acordo com a realização de ensaios, sendo avaliadas em função das oscilações das variáveis independentes. Foram divididas pelas características químicas, físicas, mecânicas, mineralógicas e microscópicas.

Quadro 4 - Variáveis de respostas

Variáveis de respostas		
ETAPA 2	Características químicas	Fluorescência de raio X; Perda ao fogo;
	Características físicas	Determinação de água da pasta de consistência normal; Tempo de pega; Finura; Massa específica; Área específica; Expansibilidade;
	Características mecânicas	Resistência à compressão;
	Características mineralógicas	Difração de raio X;
	Características microscópicas	Microscopia eletrônica de varredura;

Fonte: Elaborado pela autora (2017)

Na Tabela 12 apresenta-se todos os ensaios realizados no cimento Portland Composto que contemplam as diversas combinações de substituição de RBRO_{TT} e no CP II Z 32, totalizando 205 o número de amostras ensaiadas.

Tabela 12 - Ensaios realizados na etapa 2 de análise do cimento tipo Portland composto produzido

Tipo de cimento	ENSAIOS	Tipo de amostra	Idades do corpos de prova	Nº de amostras para cada nível	Nº de amostras totais
. CP _{REF} , CP II R 6%, CP II R 10%, CP II R 14% e CP _{REF2}	Determinação da pasta de consistência normal (ABNT 16.606:2017a)	Estado fresco	-	1	5
	Tempo de pega (ABNT 16.607:2017b)	Estado fresco	-	1	5
	Finura (ABNT 11.579:2013)	Em pó	-	1	5
	Massa específica (ABNT NM 23:2001)	Em pó	-	2	10
	Área específica (ABNT 16.372:2015b)	Em pó	-	1	5
	Expansibilidade (ABNT NBR 11.582:1991a)	Estado fresco	-	6	30
	Resistência à compressão (ABNT NBR 7.215:1996)	CP 50x100mm	3,7,28, 91 e 120	6	120
	Difração de raio X (DRX)	Em pó	-	1	5
	Fluorescência de raio X (FRX)	Em pó	-	1	5
	Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	CP 50x100mm	3, 28 e 91 dias	5	15
TOTAL DE AMOSTRAS ENSAIADAS					205

Fonte: Elaborado pela autora (2017)

3.2. Materiais

3.2.1. Resíduo do beneficiamento de Rochas Ornamentais tratado termicamente (RBRO_{TT})

O RBRO_{TT} utilizado nessa pesquisa foi tratado termicamente pelos métodos apresentados por Degen (2017) e Oliveira (2017a), realizados no Laboratório de Ensaio de Materiais de Construção Civil da UFES – LEMAC. Com isso o material já encontrava-se disponível para uso. Neste capítulo foi caracterizado e apresentado os resultados discutidos pelos autores.

O lote original é proveniente do corte de teares diamantados, do beneficiamento de rochas ornamentais, de uma marmoraria localizada no município da Serra, Espírito Santo, pertencente ao mesmo lote utilizado nos estudos de Soares (2014) e posteriormente aplicados nos trabalhos de Uliana (2014), Vazzoler (2015), Mittri (2016), Degen (2017) e Oliveira (2017a).

O método de tratamento térmico do RBRO_{TT} foi aprimorado por Degen (2017) e Oliveira (2017a) após a determinação da temperatura de queima por Uliana (2014), adaptando principalmente o processo de moagem, conforme observado no Quadro 5.

Quadro 5- Métodos de tratamento térmico do resíduo de rocha ornamental

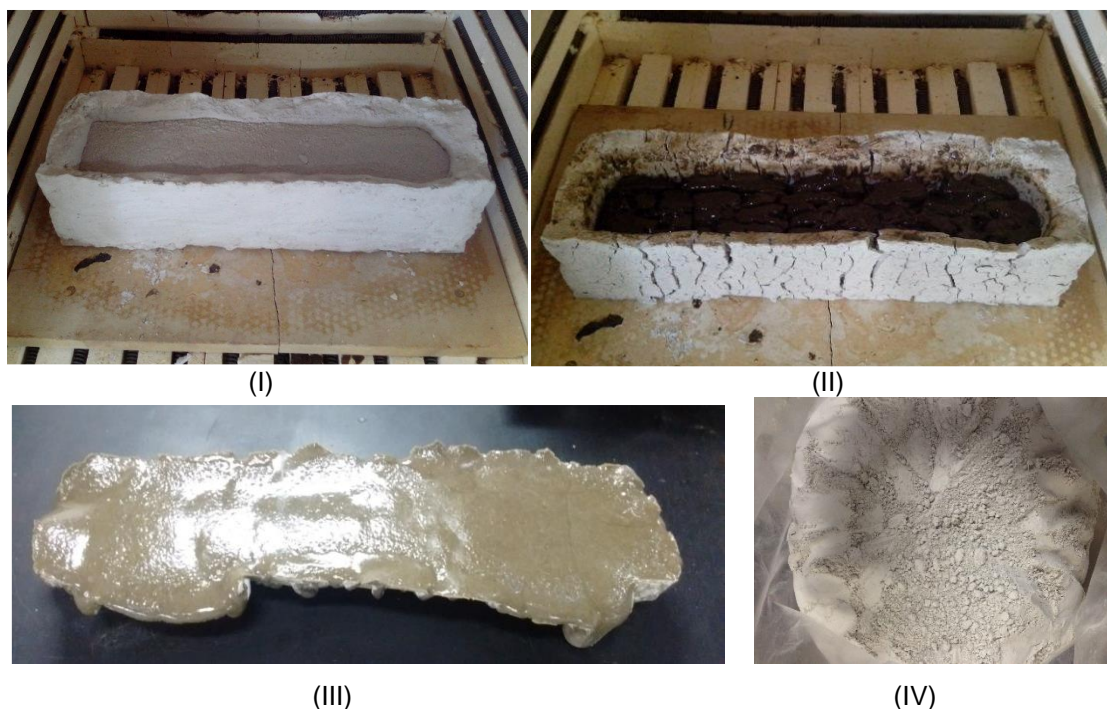
		Uliana (2014) e Vazzoler (2015)	Mittri (2016)	Degen (2017) e Oliveira (2017a)
Tratamento térmico do resíduo	Equipamento	Recipiente cerâmico; Mufla	Recipiente em gesso; Mufla	Recipiente em gesso; Mufla
	Procedimento	2kg tratados a 1200°C por 2 horas com resfriamento lento em forno mufla	2kg tratados a 1200°C por 2 horas com resfriamento lento em forno mufla	10kg tratados a 1200°C por 2h horas com resfriamento lento em forno mufla
Processo de moagem	Equipamento	Moinho de argolas	Moinho de argolas	Moinho de bolas
	Procedimento	40 segundos para cada fração de 50 g - 100% passante na peneira de abertura de 0,075 mm	2h40 min para cada fração de 50 g - 100% passante na peneira malha 325.	3h30 min para cada fração de 5kg

Fonte: Uliana (2014); Vazzoler (2015); Mittri (2016); Degen (2017); Oliveira (2017a).

O processo de tratamento térmico do RBRO consistiu inicialmente na elaboração do molde em gesso, material capaz de aguentar a temperatura solicitada (MITTRI, 2016),

onde o resíduo homogeneizado foi despejado a cada 5kg e aquecido na mufla a 1200°C por 2h (Figura 18I). Após a queima e fundição do resíduo (Figura 18II), o recipiente foi retirado da mufla e limpo com uma escova e água, para retirar os resíduos de gesso da peça (Figura 18III), estando pronto para a etapa de moagem.

Figura 18 - Recipiente em gesso com o RBRO antes da queima (I); Recipiente em gesso com RBRO após a queima (II); RBRO $\pi\pi$ após desmoldagem (III); Resíduo em pó (IV)



Fonte: (I) e (II) Degen, 2017, pág. 57. (III) e (IV) Acervo da autora.

Na etapa final de moagem a peça retirada da mufla, já limpa, passou inicialmente por um triturador de mandíbulas para redução das partículas e foi encaminhado ao moinho de bolas para atingir a granulometria adequada. O processo de moagem procedeu com a adição de 5kg do resíduo de cada vez no moinho de bolas moendo por 3 horas e meia. Após a moagem, o material como um pó fino e seco (Figura 18IV), foi homogeneizado e ensacado.

3.2.2. Caracterização do RBRO $\pi\pi$

A caracterização do RBRO $\pi\pi$ utilizada para essa pesquisa equivale aos resultados dos ensaios apresentados por Degen (2017) e Oliveira (2017a). Foram apresentados os ensaios de análise química e física através de perda ao fogo a 1000°C e espectroscopia

por fluorescência de raios X (FRX), índice de atividade pozolânica com cimento (IAP) e com cal, granulometria, finura, massa específica e superfície específica.

No método apresentado o RBRO, ao submeter-se ao tratamento térmico, deixou de ser um material cristalino, inerte e atuante como um fíler, para converter-se em um material amorfo, com propriedades pozolânicas. Essa caracterização permitiu a comparação do RBRO_{TT} com outras pozolanas já utilizadas na fabricação de cimento, apresentando as ferramentas necessárias para dar seguimento a segunda etapa desse estudo.

As propriedades químicas apresentadas nos ensaios estão representadas conforme Tabela 13.

Tabela 13 - Análise de FRX da composição química do RBRO TT

Composição química	RBRO _{TT}
SiO ₂	67,11
Al ₂ O ₃	23,42
K ₂ O	3,36
CaO	2,62
Fe ₂ O ₃	1,53
MgO	1,50
TiO ₂	0,18
SO ₃	0,05
P ₂ O ₅	0,05
MnO	0,03
Cr ₂ O ₃	0,01
Rb ₂ O	0,01
ZrO ₂	0,01
CuO	0,01
SrO	0,01
Na ₂ O	N.E
P.F	0,1

Fonte: Degen (2017) e Oliveira (2017a)

É possível observar que o RBRO_{TT} apresenta-se como um material sílico aluminoso, devido a predominância de compostos a base de sílica (SiO₂) e alumina (Al₂O₃), características de rochas silicáticas (granitos) e de materiais pozolânicos. Essa característica foi analisada conforme ABNT NBR 12.653 (ABNT, 2014b) e os resultados foram positivos aos critérios para atividade pozolana (Tabela 14).

Tabela 14 – Requisitos químicos para classificação de material pozolânico

Propriedades	Limites segundo a classe de material pozolânico			Resultado (%)
	N	C	E	Degen (2017) e Oliveira (2017a)
$\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3$	≥ 70	≥ 70	≥ 50	92,06
SO_3	≤ 4	≤ 5	≤ 5	0,05
Teor de umidade	≤ 3	≤ 3	≤ 3	0,00
Perda ao fogo	≤ 10	≤ 6	≤ 6	0,10
Álcalis disponíveis em Na_2O	$\leq 1,5$	$\leq 1,5$	$\leq 1,5$	N.E.

Fonte: ABNT (2015a); Degen (2017); Oliveira (2017a)

Foram realizados os ensaios para determinação do índice de desempenho com cimento e do índice de atividade pozolânica com a cal, conforme os requisitos da ABNT NBR 12.653 (ABNT, 2014b). Ambos os resultados atenderam a norma prescrita sendo o índice de desempenho com o cimento maior que 90% (observado 98,5%) e a resistência à compressão axial maior que 6 MPa (atingiu 7,37 MPa) (DEGEN, 2017).

Outro fator refere-se ao teor de vidro, conforme ensaio realizado no laboratório da Associação Brasileira de Cimento Portland – ABCP, a amostra do RBRO_{TT} apresentou um grau de vitrificação de 45% que foi confirmado pelo ensaio de Difração de raio X efetuado na mesma amostra pela ABCP. Segundo conclusões do relatório a presença do halo amorfo na análise de DRX e a porcentagem do grau de vitrificação indicam a presença de um fase vitrea ou mal cristalizada.

Os resultados das análises físicas de massa específica, superfície específica e finura do RBRO_{TT} estão representados na Tabela 15.

Tabela 15 - Características físicas do RBRO_{TT}

Norma		Requisito	Valor apresentado pelo RBRO _{TT}	
			Degen (2017) e Oliveira (2017a)	Limites ABNT NBR 12.653:2014b
ABNT NBR NM 23:2001		Massa específica (g/cm ³)	2,45	N.E
Finura	ABNT NBR 15.894-3:10	Material retido na peneira #325 (%)	8,88	< 20%
	ABNT NBR 11.579:13	Material retido na peneira #200 (%)	1,60	N.E
	ABNT NBR 16.372:15	Área específica Blaine (cm ² /g)	6890	N.E

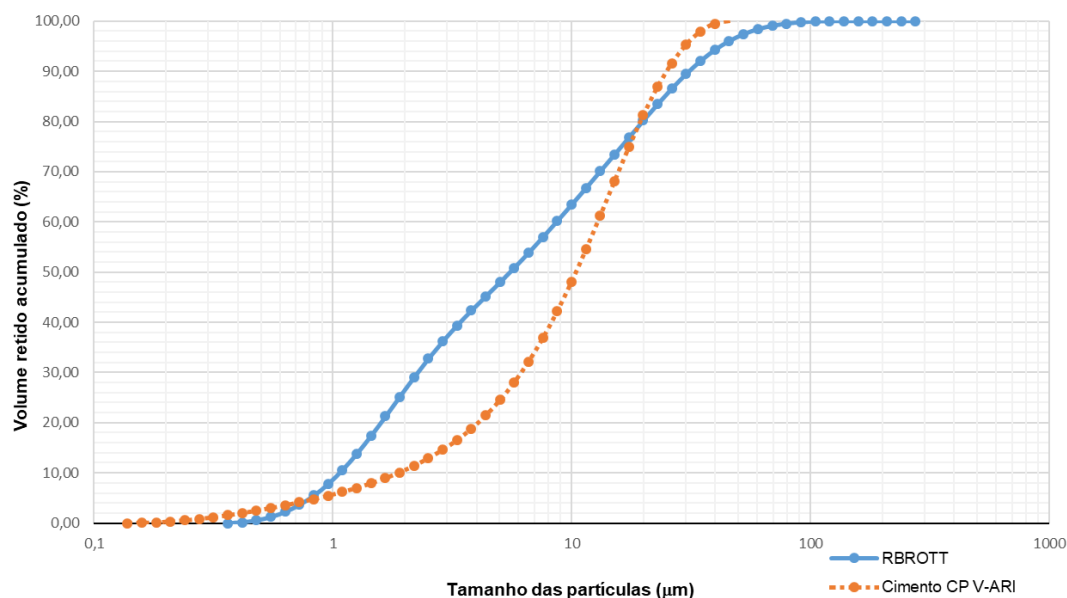
Fonte: Degen (2017); Oliveira (2017a)

Nas análises dos resultados das características físicas do RBRO_{TT} por Degen (2017) e Oliveira (2017a), pode-se observar um valor de área específica alto caracterizando-o por partículas mais finas que a do cimento que possui em média uma área específica de 4000 cm²/g e para a cinza volante em alguns estudos (SIRIRUANG *et al.* (2016), AHN, JANG e LEE (2016)) que possui valores próximos a 3000 cm²/g.

Segundo Nita e John (2007) o material com uma área específica maior, terá mais facilidade de reagir com o hidróxido de cálcio, devido a uma disponibilidade de área de contato entre os reagentes, principalmente nas primeiras idades. Isso sugere que o RBRO_{TT} possui elevada reatividade, devido a maior probabilidade de reação do hidróxido de cálcio oriundo da hidratação do cimento.

O ensaio físico da distribuição granulométrica do RBRO_{TT} por Degen (2017) foi comparado com um cimento tipo CP V-ARI utilizado na pesquisa. Foi observado que o resíduo apresentou menor diâmetro médio comparado com o cimento podendo ser responsável pelo efeito conhecido como microfíler (Figura 19).

Figura 19 - Gráfico da granulometria do RBRO_{TT}



Fonte: Degen (2017, p.70)

Segundo Dal Molin (2005) o efeito microfíler promove aumento da densidade da mistura devido ao preenchimento dos vazios pelas minúsculas partículas. No âmbito da microestrutura as finas partículas promovem o refinamento da estrutura de poros e dos

produtos de hidratação do cimento, visto agirem como pontos de nucleação para os produtos de hidratação uma vez que o crescimento dos cristais ocorrerá não somente a partir da superfície dos grãos de cimento, mas também nos poros ocupados pela adição e pela água, influenciando a cinética da hidratação e os tipos de produtos de hidratação formados.

Dessa forma observa-se que o RBRO_{TT} possui características químicas que se assemelham a um material pozolânico e devido suas características físicas possui efeito microfíler.

3.2.3. Clínquer

O clínquer utilizado nessa pesquisa foi fornecido por uma cimenteira, retirado da fábrica seco, em 2 sacos de 50kg cada, armazenado após passagem e resfriamento no forno rotativo. Obtendo a aparência de esferas em tamanhos irregulares (Figura 20).

Figura 20 - Clínquer recebido da fábrica de cimentos



Fonte: Acervo da autora (2017)

3.2.4. Cimento Portland Composto

O Cimento Portland Composto utilizado nessa pesquisa foi o CP II-Z 32, normatizado pela ABNT NBR 11.578 (ABNT, 1991b), foi comprado em loja de material de construção, usado como referência nas análises comparativas ao cimento composto formado (CP II R). Os

valores a serem trabalhados das características químicas, físicas e mecânicas estão listados conforme Tabela 16 da norma ABNT NBR 11.578 (ABNT,1991b). Os ensaios físicos e mecânicos foram realizados no Laboratório de Ensaio de Materiais de Construção Civil da UFES (LEMAC-UFES).

A escolha desse tipo de cimento está relacionada às características normativas do teor de adição mineral incorporada ao cimento tipo CP II, na faixa de 6% a 14% estando dentro dos teores ótimos apresentados em revisão bibliográfica (ZHANG *et al.*, 2011, ALIABDO *et al.* 2014, LENORMAND *et al.* 2015, EL-SAYED *et al.* 2016), ao uso de pozolanas naturais ou artificiais já introduzidas e comercializadas no cimento tipo CP II-Z, assemelhando-se ao RBRO_{TT} com características de pozolanicidade estudado, e disponibilidade do produto no mercado nacional e sua utilização na construção civil como CP II Z-32, de resistência mínima aos 28 dias de idade de 32MPa.

Em 2013, no Brasil, a produção do cimento tipo CP II aproximou-se a 60%, tendo como um dos motivadores as proximidades das cimenteiras com as indústrias que geram resíduos como materiais suplementares para a produção desse tipo de cimento como cinzas volantes derivadas das termoeletricas e as escórias de alto forno das siderúrgicas (SNIC, 2014).

Tabela 16 - Exigências Químicas, Físicas e mecânicas

Caracterizações químicas		Limites (% em massa)
Resíduo insolúvel (RI)		≤ 16,0
Perda ao fogo (PF)		≤ 6,5
Óxido de magnésio (MgO)		≤ 6,5
Trióxido de enxofre (SO ₃)		≤ 4,0
Anidrido carbônico (CO ₂)		≤ 5,0
Caracterizações físicas e mecânicas		Limites (% em massa)
Finura	Peneira 75 µm (%)	≤ 12,0
	Área específica (cm ² /g)	≥2600
Tempo de início de pega (h)		≥1
Expansividade à quente (mm)		≤ 5
Resistência à compressão	3 dias de idade (MPa)	≥10,0
	7 dias de idade (MPa)	≥20,0
	28 dias de idade (MPa)	≥32,0

Fonte: ABNT NBR 11.578 (ABNT, 1991b).

3.2.5. Gipsita

A gipsita, sulfato de cálcio dihidratado ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), para essa pesquisa foi fornecida pela mesma fabricante de cimentos que cederam o clínquer, entregue em sacos de papelão, em unidades de formatos irregulares totalizando 100 kg do material (Figura 21).

Figura 21 - Amostra de gipsita antes da moagem



Fonte: Acervo da autora (2017)

3.2.6. Água

A água usada nos ensaios foi fornecida pela concessionária local de abastecimento (CESAN).

3.2.7. Agregado miúdo

A areia utilizada nesta pesquisa conforme determinações da norma ABNT NBR 7.214:2015 – Areia normal para ensaio de cimento – especificação (ABNT, 2015c). Areia padrão IPT.

3.3. Métodos

3.3.1. Produção dos cimentos Portland CP II R

A produção do CP II R iniciou no processo de moagem separadamente do clínquer e da gipsita no moinho de bolas do LEMAC e posteriormente a homogeneização destes com o RBRO_{TT} nas porcentagens determinadas previamente, formando os cimentos CP_{REF} , CP II R-6%, CP II R-10% e CP II R-14%.

Beixing Li *et al.*, (2002) apresentaram resultados em compostos de cimento (gipsita e clínquer) moídos separadamente e moídos em conjunto. A moagem separada dos materiais, obteve melhores resultados de resistência e ajuste do tempo de pega. Isso devido as partículas da gipsita e do clínquer serem sensivelmente diferentes nas distribuições de tamanho e dureza.

3.3.1.1. Moagem e caracterização do clínquer

O processo de moagem foi realizado no moinho de bolas (Figura 22) do LEMAC-UFES de 600x600mm abastecido com carga abrasiva com peso aproximado de 50kg moendo o material de 5 em 5 kg totalizando 95 kg de material moído.

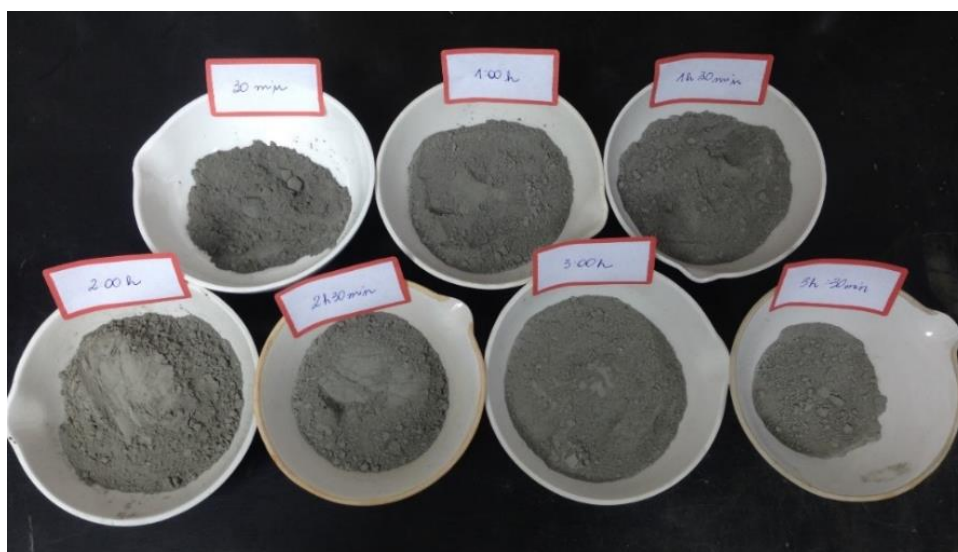
Figura 22 - Moinho de bolas do LEMAC



Fonte: Acervo da autora (2017)

O tempo de moagem procedeu por testes de finura na peneira #200, de abertura de malha 75 μ m, retirando amostras em 30 e 30 min, totalizando 7 amostras (Figura 23). A moagem foi finalizada ao atingir um índice de finura nos parâmetros da ABNT NBR 11.579 (ABNT, 2013) e conforme média apresentada em fichas técnicas de cimentos Portland CP II Z 32.

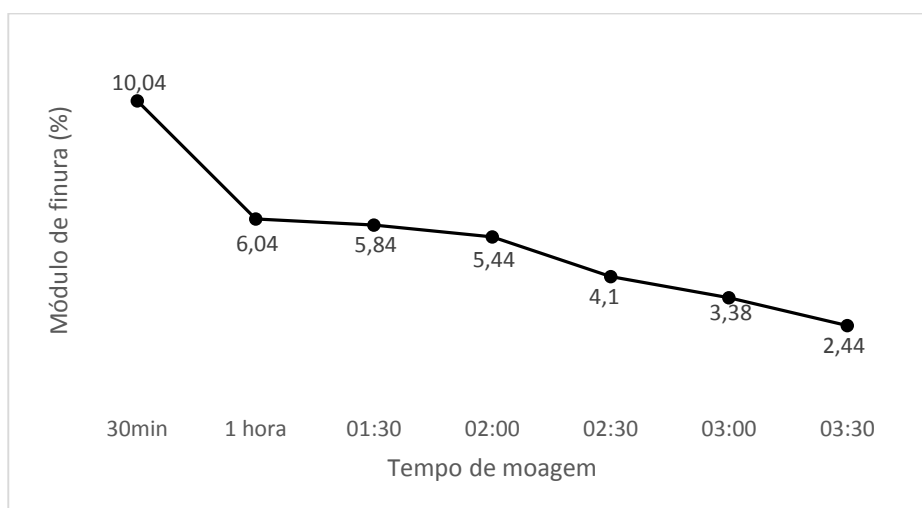
Figura 23 - Amostras separadas para peneiramento após moagem



Fonte: Acervo da autora (2017)

Os resultados apresentados durante a moagem gerou o gráfico da Figura 24, de relação Tempo x Finura. Observa-se conforme esperado que com o aumento no tempo de moagem o clínquer torna-se mais fino. Obteve-se ao fim do ensaio 2,44% de material retido.

Figura 24 - Gráfico do índice de finura na peneira #200 do clínquer após moagem



Fonte: Elaborado pela autora (2017)

Após a determinação do índice de finura, finalizando a etapa de moagem no moinho de bolas, foram realizados os ensaios físicos de determinação da massa específica (ABNT NM, 2001) e da área específica pelo método Blaine (ABNT, 2015b) conforme Tabela 17.

Tabela 17 - Resultado dos ensaios físicos do clínquer

Normas			Resultados
ABNT NM 23:2001		Massa específica (g/cm ³)	2,98
finura	ABNT NBR 11.579:2013	Material retido na peneira #200 (%)	2,44
	ABNT NBR 16.372:2015b	Área específica Blaine (cm ² /g)	4491

Fonte: Elaborado pela autora (2017)

3.3.1.2. Moagem e caracterização da gipsita

O processo de moagem da gipsita foi realizado no moinho de bolas do LEMAC-UFES com as mesmas características e carga abrasiva realizada na moagem do clínquer, efetuando a moagem do material com massa de 10kg por 5 horas e meia (Figura 25). A finalização da moagem ocorreu no ensaio de finura pela peneira de #200, obtendo o índice de finura de 1,98%.

Figura 25 - Pesagem da gipsita para moagem no moinho de bolas



Fonte: Acervo da autora (2017)

As características físicas da gipsita foram analisadas pelos ensaios de massa específica (ABNT, 2001) e Finura pela #200 (ABNT, 2013) e estão demonstrados no Tabela 18.

Tabela 18 - Resultado dos ensaios físicos da gipsita

Normas		Resultados
ABNT NM 23:2001	Massa específica (g/cm ³)	2,42
ABNT NBR 11.579:2013	Material retido na peneira #200 (%)	1,98

Fonte: Elaborado pela autora (2018)

3.3.1.3. Mistura dos materiais para produção dos cimentos Portland CP II R

Para executar as misturas desejadas dos cimentos CP II R e do CP_{REF} e efetuar os ensaios, homogeneizou-se cerca de 20kg de cimento para cada teor. As introduções foram calculadas em massa de clínquer com 5% de gipsita (Tabela 19), cada mistura foi despejada no moinho de bolas e homogeneizadas por cerca de 30 min. Posteriormente ensacadas e identificadas.

Tabela 19 - Porcentagens de substituição em massa de clínquer do RBRO_{TT}

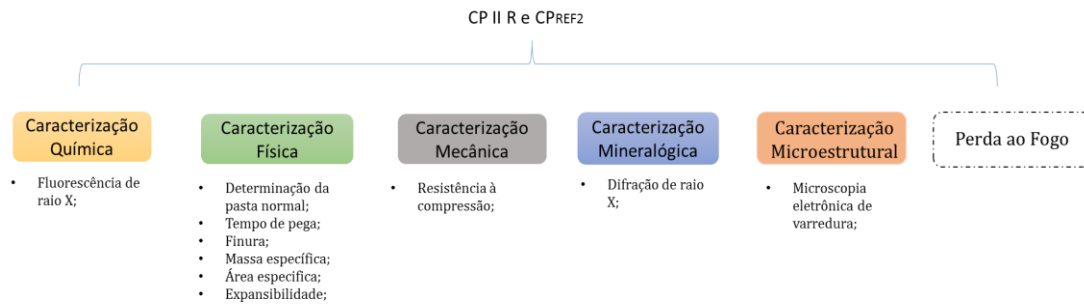
Tipos de cimento	Clínquer + gipsita (% em massa)	RBRO _{TT} (% em massa)
CP _{REF}	100	-
CP II R-6%	94	6
CP II R-10%	90	10
CP II R-14%	86	14

Fonte: Elaborado pela autora (2017)

3.3.2. Caracterização dos cimentos Portland

As características dos CP II R e do CP_{REF2} foram avaliadas conforme fluxograma apresentado na Figura 26, sendo as características químicas e físicas avaliadas de acordo com as normas de cimento Portland ABNT NBR 11.578 (ABNT, 1991b).

Figura 26- Fluxograma de caracterização do cimento proposto



Fonte: Elaborado pela autora (2016)

3.3.2.1. Caracterização química

Na caracterização química do cimento foram realizados os ensaios pela técnica de análise espectroscopia por fluorescência de raios X (FRX).

O ensaio de FRX é uma técnica não destrutiva que permite uma análise qualitativa e semi-quantitativa. Estabelece concentrações dos elementos químicos sob a forma de óxidos presentes na amostra conforme descrito anteriormente na caracterização química do RBRO_{TT}. Esse ensaio fornece também a análise de perda ao fogo que consiste em um valor global de perda de massa da amostra na faixa de temperatura de até 1000°C, devido à perda de água liberada de algumas reações como a desidratação dos sulfatos de cálcio hidratados e dos silicatos (DWECK *et al.*, 1999).

Para o ensaio de FRX as amostras identificadas de clínquer e dos cimentos CP_{REF}, CP II R-6%, CP II R-10%, CP II R-14% e CP_{REF2} foram enviadas ao laboratório do Centro de Tecnologias do Gás e energias renováveis (LTG-ER) e analisadas através do equipamento EDX-720 da marca Shimatzu entre os elementos Na (11) e U (92).

3.3.2.2. Caracterização física

As propriedades físicas do cimento Portland podem ser analisadas em sua condição natural, em pó, na mistura de cimento e água formando a pasta e, também, na mistura da pasta com agregado formando as argamassas (OLIVEIRA, 2015).

A ABNT NBR 16.606 (ABNT, 2017a) estabelece o procedimento para determinação da pasta de consistência normal do Cimento Portland. O ensaio define a pasta de

consistência normal adicionando água ao cimento por tentativas, utilizando a sonda de *Tetmajer* do aparelho de *Vicat*, de acordo com procedimentos descritos em norma (Figura 27).

Figura 27 - Equipamentos utilizados realização do ensaio de determinação da pasta de consistência normal.



Fonte: Elaborado pela autora (2017)

Os ensaios para determinação da pastas de consistência normal foram realizados no LEMAC-UFES com o ambiente climatizado a $23 \pm 2^\circ\text{C}$, nos cinco tipos de cimento. A porcentagem de água encontrada estão listadas na Tabela 20 e foram utilizados para realização dos ensaios de tempo de pega e expansibilidade conforme orientação em norma.

Tabela 20 - Resultado dos valores de massa de água no ensaio de Determinação da pasta de consistência normal

ABNT NBR 16.606 (ABNT, 2017a)	Tipo de cimento	CP _{REF}	CP II R – 6%	CP II R – 10%	CP II R – 14%	CP _{REF2}
	Quantidade de massa de água para 500g de cimento	131,5g	133g	136,5g	138,5g	154,5g
	% de massa de água de consistencia normal para 500g de cimento	26,30%	26,60%	27,30%	27,70%	30,90%

Fonte: Elaborado pela autora (2017)

Os resultados da água de consistência normal encontrados foram similares entre as amostras do cimento produzido incluindo o CP_{REF}, limitando-se a uma margem de 26,30%

a 30,90% de massa de água para 500g de cimento, apesar de haver uma ordem crescente dos valores, encontram-se bem próximos. O CP_{REF2} apresentou um maior consumo de água em comparação com os cimentos produzidos, que poderá influenciar nos resultados do ensaio de tempo de pega inicial e final, principalmente.

Os tempos de pega inicial e final foram ensaiados de acordo com a norma ABNT NBR 16.607:2017 – Cimento Portland: Determinação do tempo de pega (ABNT, 2017b). A pega do cimento Portland compreende o início de endurecimento da pasta até uma consistência final que a torna imprópria para trabalho, atingido pela evolução das propriedades mecânicas da pasta, consequência de um processo químico de hidratação. Ocorre em dois tempos distintos, o início de pega e o fim de pega. No ensaio (Figura 28) mede-se a penetração da agulha de Vicat na pasta de consistência normal de cimento.

Figura 28 - Realização do ensaio de início de pega com a agulha de Vicat



Fonte: Acervo da autora (2017)

A finura do cimento relaciona-se ao tamanho dos grãos do produto após a moagem final da etapa de fabricação do cimento. Segundo Mehta e Monteiro (2008) quanto mais fino o cimento, aumenta a velocidade de reação. No entanto, devido a fatores como custo de moagem e do calor emitido na hidratação estabelece-se limites determinados conforme norma ABNT NBR 11.579:2013 – Cimento Portland: Determinação do índice de finura por meio da peneira de malha 75 μm (nº200), (ABNT, 2013). Na Figura 29 mostra-se os equipamentos utilizados para realização do ensaio de finura.

Figura 29 - Equipamentos utilizados para ensaio de finura #200



Fonte: Acervo da autora (2017)

Essa propriedade possui influência na distribuição granulométrica, governa a velocidade da reação de hidratação e por sua vez desempenha importante papel no comportamento reológico e na resistência mecânica do cimento nas pastas, argamassas e concretos, quanto mais fino o cimento melhora a resistência, diminui a exsudação, aumenta a impermeabilidade, a trabalhabilidade e a coesão dos concretos (BATTAGIN, 2011; OLIVEIRA, 2015). No entanto, segundo Melo (2010), a finura influi sobre a porosidade da microestrutura da pasta nas primeiras e nas idades tardias, podendo de forma combinada, ocasionar expansão da pasta.

O ensaio de massa específica realizado conforme ABNT NM 23 – Cimento Portland e outros materiais em pó: Determinação da massa específica (ABNT, 2001), realizado por meio do frasco volumétrico de *Le Chatelier* (Figura 30). Caracteriza-se pela razão entre a massa e o volume ocupado do sólido.

Figura 30 - Ensaio de determinação de massa específica no frasco de *Le Chatelier*



Fonte: Acervo da autora (2017)

Os resultados encontrados da massa específica (Tabela 21) foram utilizados para parâmetros de cálculo no ensaio da área específica, sendo essa inversamente proporcional.

Tabela 21 - Resultado do ensaio de massa específica

Tipo de cimento	CP _{REF}	CP II R – 6%	CP II R – 10%	CP II R – 14%	CP _{REF2}
Massa específica	2,92g	2,83g	2,80g	2,78g	2,96g

Fonte: Elaborado pela autora (2017)

A determinação da superfície ou área específica está apresentada conforme ABNT NBR 16.372:2015 - Cimento Portland e outros materiais em pó - Determinação da finura pelo método de permeabilidade ao ar (método de Blaine), (ABNT, 2015b). O ensaio consiste na observação do tempo requerido para uma determinada quantidade de ar fluir através de uma camada de cimento compactada, conforme condições apresentadas na norma (Figura 31). Quanto mais fino o material ensaiado, melhor a compactação dos grãos e maior o tempo necessário para o ar fluir na camada compactada.

Figura 31 - Equipamento para ensaio pelo método Blaine



Fonte: Acervo da autora (2017)

O ensaio de expansibilidade pela norma ABNT NBR 11.582:1991 – Cimento Portland: Determinação da expansibilidade de *Le Chatelier* (ABNT, 1991a) mede através de um ensaio acelerado a diferença volumétrica da pasta de cimento em seu estado fresco de hidratação ao seu endurecimento (Figura 32). O ensaio pode ser realizado nos métodos a frio e a quente.

Figura 32 - Agulhas de *Le Chatelier* para análise dos ensaios de expansibilidade a frio e a quente.



Fonte: Acervo da autora (2017)

3.3.2.3. Caracterização mecânica

O ensaio de resistência à compressão axial é normatizado pela norma ABNT NBR 7.215:1996 - Cimento Portland: Determinação da resistência à compressão (ABNT, 1996).

Para o ensaio de resistência à compressão foram realizados seis corpos de prova, em moldes de 50x100mm, ultrapassando o quantitativo solicitado em norma devido análises estatísticas. Os corpos de provas foram executados para cada porcentagem de resíduo adicionada mais os valores referenciais (CP_{REF} , 6%, 10%, 14% e CP_{REF2}) e para cada idade de rompimento (3, 7, 28, 91 e 120 dias) totalizando 126 corpos de prova, elaborados em argamassas preparadas por meio de um misturador mecânico e compactada manualmente conforme descrito em norma (Figura 33).

Após a mistura e moldagem dos corpos de prova foram levados para cura na câmara úmida por 24h em temperatura 23 ± 2 °C e umidade relativa acima de 90%, após esse período foi efetuada a desmoldagem dos CP's submetendo a cura submersa em água com cal até o dia do rompimento.

Figura 33 - Equipamentos utilizados para a moldagem dos corpos de prova (I). Corpos de prova após desmolde prontos para cura úmida (II).



(I)

(II)

Fonte: Acervo da autora (2017)

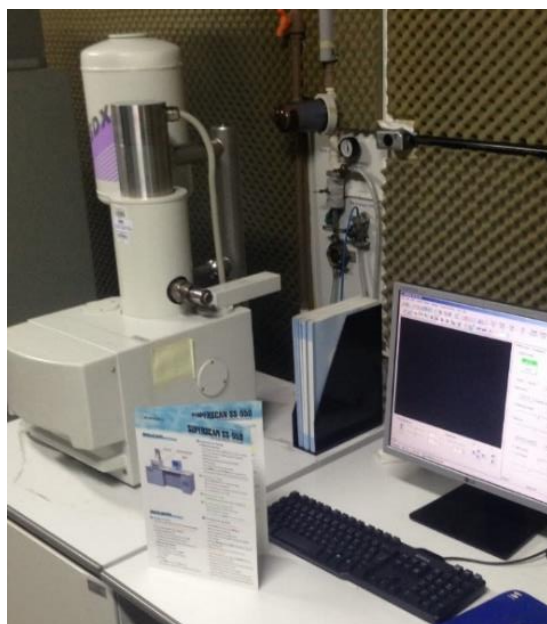
3.3.2.4. Caracterização microestrutural

A microscopia eletrônica de varredura (MEV) foi realizada no Laboratório de Microscopia Eletrônica de Varredura – LCM-LPT/LEMAG da UFES (Figura 34) e consiste no ensaio de observação dos aspectos microestruturais do cimento Portland endurecidos. O ensaio possibilita a visualização da morfologia, forma, tamanho e textura, de partículas individuais que compõem a matriz e também do agrupamento e arranjo dessas partículas. Como o

equipamento acoplado a um espectrômetro dispersivo de energia, é possível obter informações qualitativas sobre a composição química de regiões visualizadas no MEV.

No intuito do conhecimento mais completo possível das reações que poderão ocorrer nas misturas com idades e porcentagens distintas de resíduos adicionados, foram realizados a partir de fragmentos dos corpos de provas rompidos nas idades iniciais de 3 dias e em idades mais avançadas de 28 dias e 91 dias, em todas as porcentagens trabalhadas 0%, 6%, 10%, 14% e CP IIZ-32, totalizando 15 amostras.

Figura 34 - Aparelho SuperScan SS-550 utilizado para o ensaio de MEV



Fonte: Acervo da autora (2018)

3.3.2.5. Caracterização mineralógica

A caracterização mineralógica foi determinada pelo ensaio de Difração de raios X (DRX) realizada no Laboratório de pesquisa e desenvolvimento de metodologias para análise de Petróleo – LCM e analisado os resultados para gerar o Difratoograma no Laboratório do Centro de tecnologias do gás e energias renováveis LTG-ER. A análise do cimento pela técnica de DRX auxilia a identificação da estrutura do material seja amorfo ou cristalino, indicando a fase mineralógica a partir de comparativos de difratogramas do material com o dados internacionais, permitindo avaliar a reatividade química do material.

A técnica por DRX consiste na incidência da radiação em uma amostra e na detecção dos fótons difratados, que constituem o feixe difratado. A medida da área dos picos de difração se relaciona com a abundância de cada fase do material (GOBBO, 2009).

Foram utilizadas amostras do cimento CP II R, com as incorporações do resíduos nas porcentagens trabalhadas CP_{REF} , 6%, 10% e 14%, e amostra do CP_{REF2} como referencial comercial, totalizando 5 amostras. As amostras para análise por DRX, foram ensaiadas em pó, submetidas aos processo de homogeneização e quarteamento.

3.3.3. Análise estatística dos dados

Os resultados dos ensaios de resistência à compressão axial também foram avaliados por tratamento estatístico dos dados através do Software Statistica®, versão 7.0 em que foi realizada uma análise de variância (ANOVA) visando uma melhor análise e da interação dos parâmetros avaliados.

A análise de variância pela ANOVA avalia a significância de diversos fatores e suas interações, o nível de significância adotado para a análise foi de 5%, ou seja, o intervalo de confiança na decisão é de 95%.

Como resultado final da análise, o software gera um parâmetro p que se for menor que o valor adotado (0,05) o fator em estudo influência significativamente no resultado analisado, caso contrário o fator não exerce influência significativa.

A Tabela 22 mostra os níveis adotados para cada variável independente (ou fatores controláveis) desta pesquisa de forma a auxiliar na análise estatística dos dados.

Tabela 22 - Níveis adotados para as variáveis independentes

Variáveis independentes	Nº de níveis	Níveis adotados
Idades dos corpos de prova	1	3, 7, 28, 91 e 120 dias
Tipo de cimento	2	CP_{REF} , CP II R-6%, CP II R-10% e CP II R-14%

Fonte: Elaborado pela autora (2017)

CAPÍTULO 4

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo serão discutidos os resultados obtidos a partir da metodologia proposta no presente trabalho.

4.1. Caracterização dos cimentos Portland CP II R

Após composição dos cimentos em porcentagem de substituição do RBRO_{TT} de 6%, 10% e 14% os mesmos foram caracterizados com relação aos aspectos químicos, físicos, microestruturais e mineralógicos e analisado junto aos cimentos de referência (CP_{REF} e CP_{REF2}). O aspecto de maior relevância são os resultados dos ensaios estarem na margem aceita das normas da Associação Brasileira de Normas Técnicas – ABNT, a fim de validar os cimentos compostos produzidos e que apresente melhorias em relação ao CP_{REF2} já aceito pelo mercado.

4.1.1. Caracterização química

A caracterização química foi realizada através do ensaio de espectroscopia por fluorescência de raios X (FRX) nas amostras de CP II R e nos cimentos de referência (Tabela 23).

Tabela 23 - Resultado do ensaio de FRX

Óxidos	Clínquer	CP _{REF}	CP II R-6%	CP II R-10%	CP II R-14%	CP _{REF2}
CaO (%)	70,03	68,75	65,27	62,59	59,92	58,79
SiO ₂ (%)	14,85	14,59	17,02	18,90	20,74	18,66
Al ₂ O ₃ (%)	4,75	4,23	5,18	5,50	5,99	7,23
Fe ₂ O ₃ (%)	4,11	3,81	3,88	3,86	3,85	3,74
SO ₃ (%)	0,55	3,00	3,00	2,90	2,93	3,42
MgO (%)	0,53	0,53	0,61	0,54	0,46	0,58
K ₂ O (%)	0,44	0,47	0,66	0,90	1,02	1,41
TiO ₂ (%)	0,27	0,26	0,27	0,27	0,27	0,38
SrO (%)	0,26	0,24	0,25	0,23	0,22	0,27
MnO (%)	0,08	0,07	0,07	0,07	0,06	0,69
ZnO (%)	0,06	0,05	0,05	0,05	0,05	0,01
CuO (%)	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,01
Cr ₂ O ₃ (%)	-	-	-	-	-	0,03

Fonte: Elaborado pela autora (2017)

Pela Tabela 23 observa-se que o clínquer e os cimentos produzidos apresentaram como principais compostos o CaO , SiO_2 , Al_2O_3 e Fe_2O_3 , dados que corroboram com a literatura (MEHTA e MONTEIRO (2008), SOUZA e RIPPER (1998), SCHEPPER *et al.* (2013), USÓN *et al.* (2013) e MADLOOL *et al.* (2011)) e com o $\text{CP}_{\text{REF}2}$ já comercializado. A redução nas porcentagens de CaO e o aumento de SiO_2 e Al_2O_3 nos CP II R, possivelmente relaciona-se com a incorporação do RBRO_{TT} de característica sílico aluminosa. Este fato pode ter contribuído para essa alteração.

A partir da análise quantitativa dos óxidos presentes nos cimentos CP II R, observa-se na Tabela 23 que, com o aumento das porcentagens de introdução do RBRO_{TT} , ocorreu um aumento na quantidade de sílica (SiO_2), um dos óxidos essenciais para a composição dos silicatos dicálcicos e tricálcicos, os quais são responsáveis pelo ganho de resistência. Dessa forma espera-se que o cimento CP II R-14% apresente um maior ganho de resistência mecânica, comparado aos outros cimentos que apresentaram menor quantidade de sílica.

Ao comparar o teor de óxido de cálcio, nota-se a diminuição do teor em decorrência do aumento da porcentagem de RBRO_{TT} . O óxido de cálcio também é constituinte essencial dos silicatos, responsáveis pelo ganho de resistência mecânica. Em cimentos compostos com maior quantidade desse óxido espera-se que apresentem uma maior quantidade de silicato tricálcico, caracterizando o ganho de resistência no começo da hidratação, visto que este componente contribui significativamente para a resistência em idades iniciais (1º a 28º dias).

Dessa forma, ao comparar-se o CP II R-14%, que possui maior porcentagem de SiO_2 , com o CP_{REF} que possui maior porcentagem de CaO espera-se que o CP II R-14% apresente uma maior quantidade de silicato dicálcico ao invés do tricálcico em sua composição, o que resultaria em altos valores de resistência mecânica em idades mais avançadas, acima dos 28 dias. Ao contrário do CP_{REF} que, por possuir maior quantidade de CaO , espera-se que produza uma maior quantidade de silicato tricálcico, o que resultaria em altos valores de resistência mecânica em idade iniciais, até os 28 dias.

Quanto às porcentagens de alumina observa-se na Tabela 23 o aumento dos valores em relação ao aumento da introdução do RBRO_{TT} , maiores porcentagens desse óxido tendem a formar compostos com maiores números de aluminato tricálcico que devido a sua alta

reatividade, atua na boa resistência mecânica em idades iniciais (1º ao 3º dia) além de contribuírem para redução do processo de expansão na pasta (Taylor *et al.*, 2001). A presença do óxido de ferro em valores mais elevados nos CP II R-6%, CP II R-10% e CP II R-14% tendem a retardar o processo de pega do cimento (OLIVEIRA, 2017b).

A quantidade de álcalis ($\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$) presentes nos cimentos aumentaram com o aumento da substituição do RBRO_{TT}, chegando a 1,02% no CP II R-14%. Uma quantidade elevada de álcalis pode agir de forma negativa na resistência mecânica dos cimentos, pois o teor de álcalis em excesso pode combinar com o SO_3 e gerar sulfatos alcalinos, que irão agir de forma negativa na resistência mecânica em idades avançadas (CENTURIONE, 1993). Neste caso pode acarretar um menor ganho de resistência adquirida ao longo dos dias no CP II R-14% em comparação com os demais que apresentaram índices menores de álcalis presente.

Na Tabela 24 observa-se os dados comparativos com os valores limites dos resultados químicos e de perda ao fogo conforme exigências normativas. Os ensaios para determinação do resíduo insolúvel (RI) foram realizados no LEMAC-UFES.

Tabela 24 – Resultados dos ensaios químicos e perda ao fogo dos cimentos compostos

Características químicas e Perda ao fogo	CP _{REF}	CP II R - 6%	CP II R - 10%	CP II R - 14%	CP _{REF2}	Limites em massa (%) ABNT NBR 11.578:1991b
Resíduo insolúvel (RI)	1,71	6,22	8,73	9,64	6,29	≤ 16,0
Perda ao fogo (PF)	3,98	3,72	4,17	4,47	4,78	≤ 6,5
Óxido de magnésio (MgO)	0,53	0,61	0,54	0,46	0,58	≤ 6,5
Trióxido de enxofre (SO_3)	3,00	3,00	2,90	2,93	3,42	≤ 4,0

Fonte: Elaborado pela autora (2018)

Os teores relacionados ao trióxido de enxofre (SO_3) e do óxido de magnésio (MgO) conforme Tabela 24 apresentam-se dentro dos critérios normativos. No entanto observa-se que o cimento CP_{REF2} apresenta um teor de 3,42% de SO_3 , próximo ao limite (≤ 4%), a presença elevada desse óxido pode vir a ocasionar a formação de etringita em idades mais avançadas podendo acarretar sua expansão (TAYLOR *et al.*, 2001).

O valor de perda ao fogo está relacionado à presença de impurezas e de orgânicos (SILVA, 1994). De acordo com a Tabela 24, o valor de perda ao fogo encontra-se dentro dos limites da norma.

De uma maneira simples, a determinação dos compostos do cimento Portland a partir de sua análise química foram calculados pelas Equações de Bogue (Equação 4.1; 4.2; 4.3; 4.4). Segundo Mehta e Monteiro (2008) essas equações são aplicáveis em composições com a relação $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Fe}_2\text{O}_3$ igual a 0,64 ou superior.

$$\begin{array}{llll} \%\text{C}_3\text{S} & 4,07\text{CaO} - 7,6\text{SiO}_2 - 6,718\text{Al}_2\text{O}_3 - 1,43\text{Fe}_2\text{O}_3 - 2,85\text{SO}_3 & 4.1 \\ \%\text{C}_2\text{S} & 2,86\text{SiO}_2 - 0,7544\text{C}_3\text{S} & 4.2 \\ \%\text{C}_3\text{A} & 2,650\text{Al}_2\text{O}_3 - 1,692\text{Fe}_2\text{O}_3 & 4.3 \\ \%\text{C}_4\text{AF} & 3,043\text{Fe}_2\text{O}_3 & 4.4 \end{array}$$

Tabela 25 – Compostos do Cimento Portland (%)

	CP _{REF}	CP II R 6%	CP II R 10%	CP II R 14%	CP _{REF2}
%C ₃ S	126,51	87,39	60,36	32,15	33,79
%C ₂ S	-53,71	-17,25	8,51	35,05	27,87
%C ₃ A	4,76	7,16	8,04	9,35	12,83
%C ₄ AF	11,59	11,80	11,74	11,71	11,38
$\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Fe}_2\text{O}_3$	1,11	1,34	1,42	1,56	1,93

* O teor negativo do silicato dicálcico não possui significado físico, indica o excesso de óxido de cálcio na composição química do cimento (OLIVEIRA, 2017b).

Fonte: Elaborada pela autora (2018)

É importante notar pela Tabela 25 que as impurezas como MgO e os Álcalis são ignorados pela equação. Segundo Mehta e Monteiro (2008) em alguns casos, a composição do composto calculado pela equação de Bogue pode se desviar consideravelmente da composição do composto real, uma vez que para a realização deste cálculo dificilmente são consideradas as condições reais da produção de cimento. Dessa forma, a composição de Bogue fornece uma estimativa da quantidade dos compostos fundamentais do cimento, porém seu valor pode ser diferente do valor real.

A análise dos resultados da Tabela 25 corroboram os comportamentos esperados ao analisar a composição em óxidos: como o cimento CP II R-14% tem menor quantidade de óxido de cálcio e maior teor de alumina, ele apresenta maior quantidade de silicato

dicálcico e apresenta também o maior teor de aluminato tricálcico. Enquanto o cimento CP_{REF}, que possui maior porcentagem do óxido de cálcio, possui maior quantidade de silicato tricálcico.

Nota-se uma quantidade elevada de C₃S em relação ao C₂S nos cimentos CP_{REF}, CP II R-6% e CP II R-10% o que favorece o aumento da resistência nas primeiras idades. No entanto, a presença elevada do C₃S tende a aumentar o calor de hidratação devido a velocidade de reação. Observa-se que o aumento do percentual de introdução do resíduo propiciou o equilíbrio da composição dos silicatos de cálcio hidratados. A redução na porcentagem de C₃S indica um controle da velocidade de hidratação pelo RBRO_{TT} e consequente redução do calor de hidratação.

4.1.2. Caracterização Física

A caracterização física dos cimentos compostos foram determinadas conforme ABNT NBR 11.578 (ABNT, 1991b) realizados nos ensaios para determinação da massa específica, finura (material retido nas peneiras # 200 e finura Blaine), tempo de início e fim de pega e expansibilidade. Na Tabela 26 encontram-se os valores obtidos.

Tabela 26 - Resultados das análises físicas dos cimentos Portland compostos.

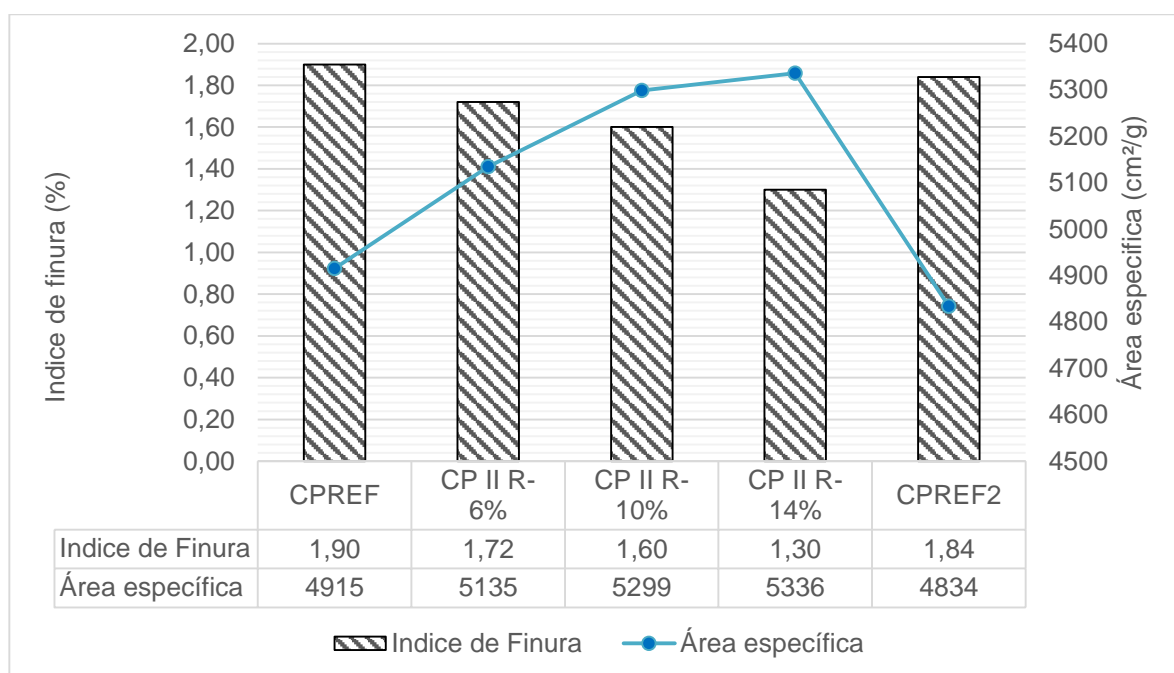
Caracterizações físicas		CP _{REF}	CP II R - 6%	CP II R - 10%	CP II R - 14 %	CP _{REF2}	Limites em massa (%) ABNT NBR 11578:1991b
Finura	Peneira 75 µm (%)	1,90	1,72	1,60	1,30	1,86	≤ 12,0
	Área específica (cm ² /g)	4915	5135	5299	5336	4934	≥ 2600
Tempo de início de pega (min)		105	115	117	120	180	≥ 60min
Tempo de fim de pega (min)		170	175	180	195	240	≤ 600min
Expansibilidade a quente (mm)		0,14	0,04	0,18	0,14	0,03	≤ 5
Expansividade a frio (mm)		0,97	0,81	0,92	0,72	0,76	≤ 5

Fonte: Elaborado pela autora (2018)

Observa-se pela Tabela 26, todos os resultados de caracterização física estão dentro dos limites da norma. Ou seja, todos os testes físicos do CP II R foram aprovados.

Como pode ser visto na Figura 35, os resultados do ensaio de finura tanto na peneira de abertura 75 μm como referente a área específica, apresentaram um aumento na finura em relação ao aumento da introdução do RBRO_{TT} e em relação ao CP_{REF2}. Valores elevados da área específica com valores baixos do índice de finura indicam um material mais fino. O que pode ser observado no CP II R-14%. Esse aumento da finura está relacionado a substituição do RBRO_{TT} que apresentou uma finura de 1,60% e uma área específica 6890 cm^2/g , índices com valores elevados de finura que contribuem para o aumento no número de partículas finas na mistura.

Figura 35 – Gráfico do índice de finura e área específica dos cimentos



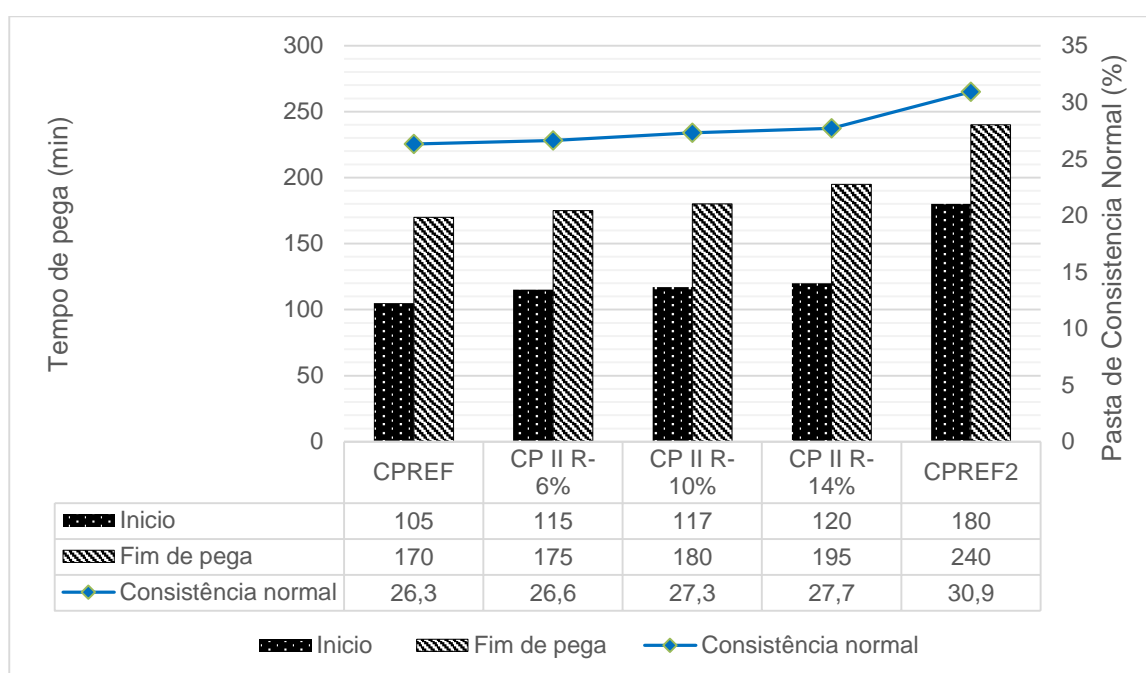
Fonte: Elaborado pela autora (2018)

O aumento da finura poderá influenciar no aumento da velocidade de hidratação dos grãos de cimento, devido a maior reatividade do cimento com a água em relação ao menor tamanho médio das partículas e consequente maior área específica. Ou seja, a hidratação iniciando na superfície do grão aumenta a taxa de hidratação e influencia no rápido desenvolvimento da resistência em idade iniciais (MEHTA E MONTEIRO, 2008; NEVILLE, 2016).

Os efeitos da substituição do RBRO_{TT} no comportamento das pastas de cimento fresco em relação ao tempo de início e fim de pega e da Pasta de Consistência Normal são demonstrados na Figura 36. Na análise em relação aos CP II R observa-se o aumento no

consumo de água com o aumento do nível de substituição do RBRO_{TT}. Esta crescente demanda de água em todas as misturas do CP II R pode estar relacionada ao maior valor da área específica (MASHALY *et al.*, 2016). Visto que, materiais cimentícios que possuem maior finura requerem maior quantidade de água para que a reação de hidratação ocorra (AIQUIN *et al.*, 1999; SAJEDI e RAZAK, 2011). Este comportamento foi evidenciado com o CP II R-14%, que apresentou maior valor de área específica e, conseqüentemente, maior quantidade de água (27,70%) que os outros CP II R para obterem a mesma consistência.

Figura 36 – Pasta de consistência normal e tempo de pega



Fonte: Elaborado pela autora (2018)

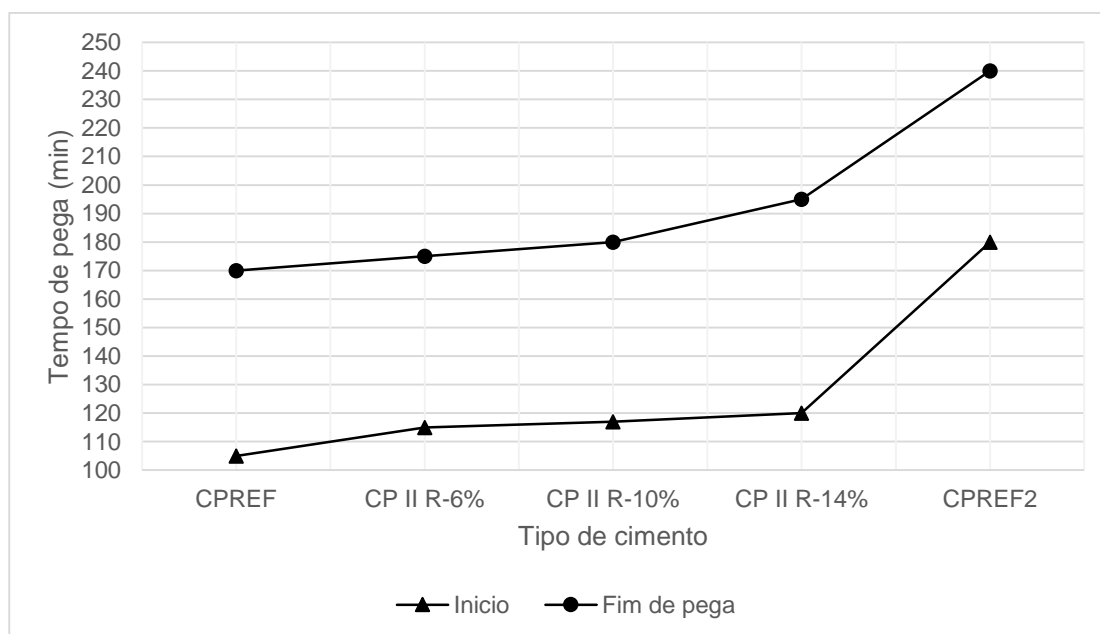
Na análise detalhada dos tempos iniciais e finais de pega dos cimentos compostos CP II R nota-se que o tempo inicial de pega obteve uma diferença máxima de 15 minutos em relação ao CP_{REF}, obtendo uma diferença de 2 a 3 minutos em relação ao aumento das porcentagens. Já o tempo final de pega obteve um intervalo máximo de 25 minutos tendo intervalos de 5 minutos em relação ao aumento das porcentagens.

Nessa análise, a introdução do RBRO_{TT} não causou um adiantamento e nem um retardo do início e fim da pega em comparação aos teores de substituição do CP II R. Esse resultado mostra que o RBRO_{TT} não interfere na propriedade de tempo de pega do cimento. Resultado que corrobora com os valores encontrados por Aliabdo *et al.* (2016),

El-sayed *et al.* (2016), Mashaly *et al.* (2016), Aruntas *et al.*, (2010) e Jain e Garg (2008) ao observarem pequenas mudanças em relação ao acréscimo do resíduo.

Pela Figura 37 observa-se em relação ao cimento comercialmente utilizado (CP_{REF2}) que os valores de tempo de pega dos CP II R sofrerem um adiantamento. No entanto, para Ambrozewicz (2012) os cimentos brasileiros se classificam em cimentos de pega normal com um tempo inicial de pega acima de 60 minutos que, conforme necessidade de uso, pode ser ajustado com utilização de aditivos.

Figura 37 - Tempo inicial e final de pega



Fonte: Elaborado pela autora (2018)

Os resultados dos ensaios de expansibilidade foram efetuados com a pasta de consistência normal, conforme determinação da ABNT NBR 11.582 (ABNT, 1991a). Observa-se na Tabela 26 que os resultados encontrados tanto para a expansibilidade a quente como a frio atendem as exigências da norma, que limita os valores no máximo a 5mm. Os resultados sugerem que os teores de cal livre ou magnésio livre estão controlados, visto que teores elevados desses compostos ao combinarem com água provocam a expansão no cimento (AMBROZEWICZ, 2012).

4.1.3. Caracterização mecânica

O ensaio de resistência à compressão (Figura 38) seguiu o procedimento da ABNT NBR 7.215 (ABNT, 1996) realizado em corpos de provas de argamassas nas idades de 3, 7 e

28 dias conforme solicitação normativa, prolongando as idades de 91 e 120 dias com o intuito de verificar o efeito do RBRO_{TT} na mistura com o cimento, ao longo do tempo e realizados em 6 corpos de prova por teor de substituição para análise estatística.

Figura 38 – Etapas de realização do ensaio de rompimento dos corpos de prova



Fonte: Elaborado pela autora (2017)

A Tabela 27 apresenta os valores médios dos 6 corpos de prova de cada teor de substituição, e nas amostras dos cimentos de referência, nas idades de rompimento. Conforme determinação da ABNT NBR 11.578 (ABNT, 1991b) as idades de 3, 7 e 28 dias apresentaram valores dentro das exigências normativas, sendo as idades de 91 e 120 dias, não especificado nos limites em norma, mas essenciais para análise da ação de materiais com características pozolanas na matriz cimentícia.

Tabela 27 – Valores médios das resistência à compressão dos cimentos CP II R

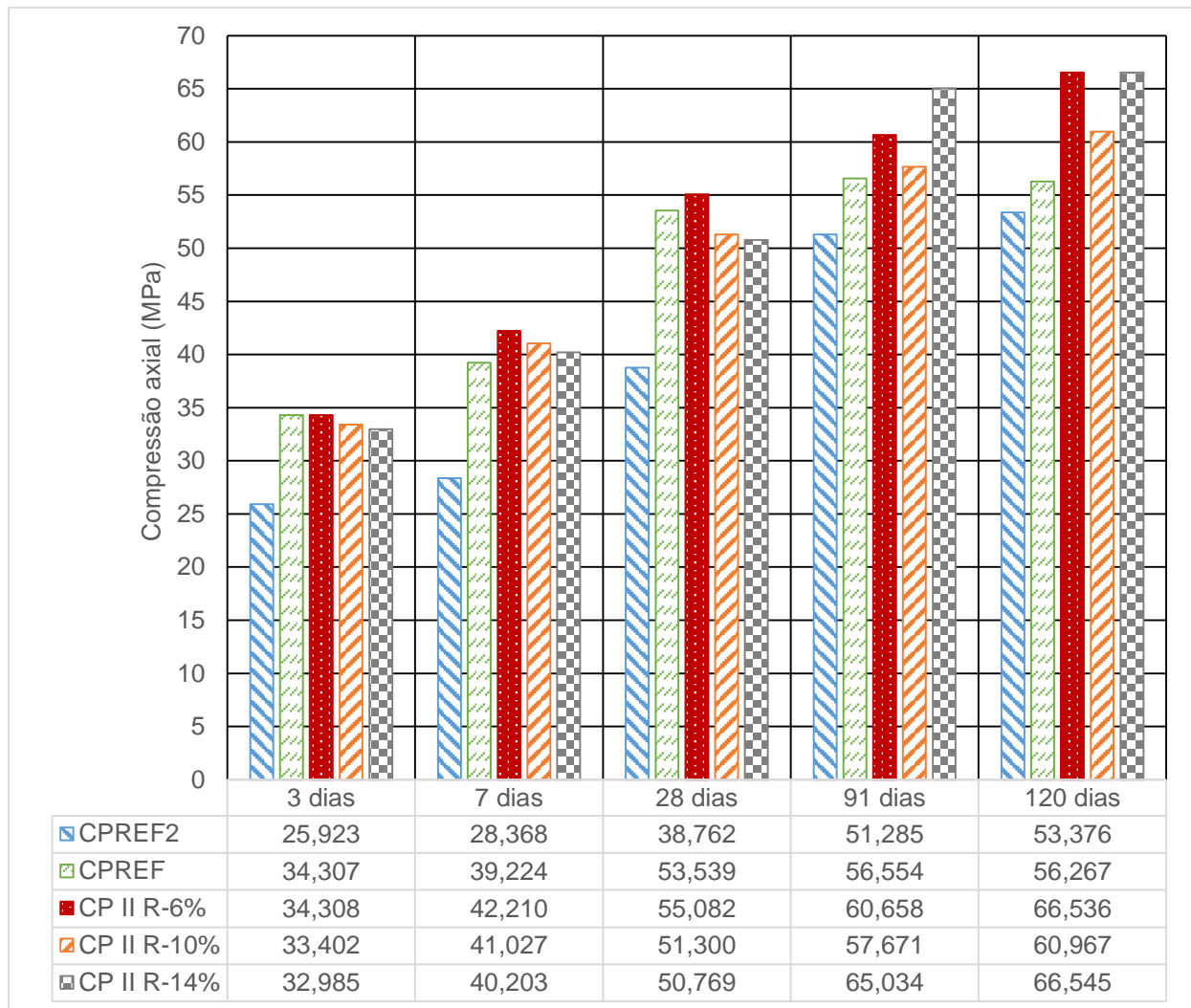
Cimento	Idade (dias)	Resistência média (MPa)	Limites ABNT NBR 11.578:1991b
CP _{REF2}	3	25,92	≥10,0
	7	28,36	≥20,0
	28	38,76	≥32,0
	91	51,28	N.E
	120	53,37	N.E
CP _{REF}	3	34,30	≥10,0
	7	39,22	≥20,0
	28	53,53	≥32,0
	91	56,55	N.E
	120	56,26	N.E
CP II R-6%	3	34,30	≥10,0
	7	42,21	≥20,0
	28	55,08	≥32,0
	91	60,65	N.E
	120	66,53	N.E
CP II R-10%	3	33,40	≥10,0
	7	41,02	≥20,0
	28	51,30	≥32,0
	91	57,67	N.E
	120	60,96	N.E
CP II R-14%	3	32,98	≥10,0
	7	40,20	≥20,0
	28	50,76	≥32,0
	91	65,03	N.E
	120	66,54	N.E

Fonte: Elaborado pela autora (2018)

Na Figura 39 é possível observar o comportamento do cimento em relação ao aumento da idade do ensaio. Os cimentos produzidos com incorporação de RBRO_{TT} obtiveram um aumento na resistência à compressão em relação ao CP_{REF2}, em todas as idades. Já em comparação com o CP_{REF}, nota-se um pequeno aumento na resistência com o cimento CP II R-6% em todas as idades, sendo aos 91 dias e aos 120 dias uma melhoria em todos

os valores de porcentagem substituídas. Os cimentos CP II R-10% e CP II R-14% obtiveram valores um pouco abaixo do CP_{REF} nas idades de 3 dias e 28 dias.

Figura 39 – Gráfico da relação resistência à compressão pela idade



*média da resistência de 6 corpos de prova

Fonte: Elaborado pela autora (2018)

Na Tabela 28 observa-se melhor o ganho de resistência em relação aos cimentos de referência. Cimentos compostos com substituição de RBRO_{TT} obtiveram um aumento em relação ao CP_{REF2} chegando a 32% aos 3 dias, 49% aos 7 dias, 42% aos 28 dias para o CP II R-6%, 27% aos 91 dias e 25% aos 120 dias para CII R-14%.

Tabela 28 – Porcentagens de ganho de resistência em relação aos referenciais CP_{REF2} e CP_{REF}

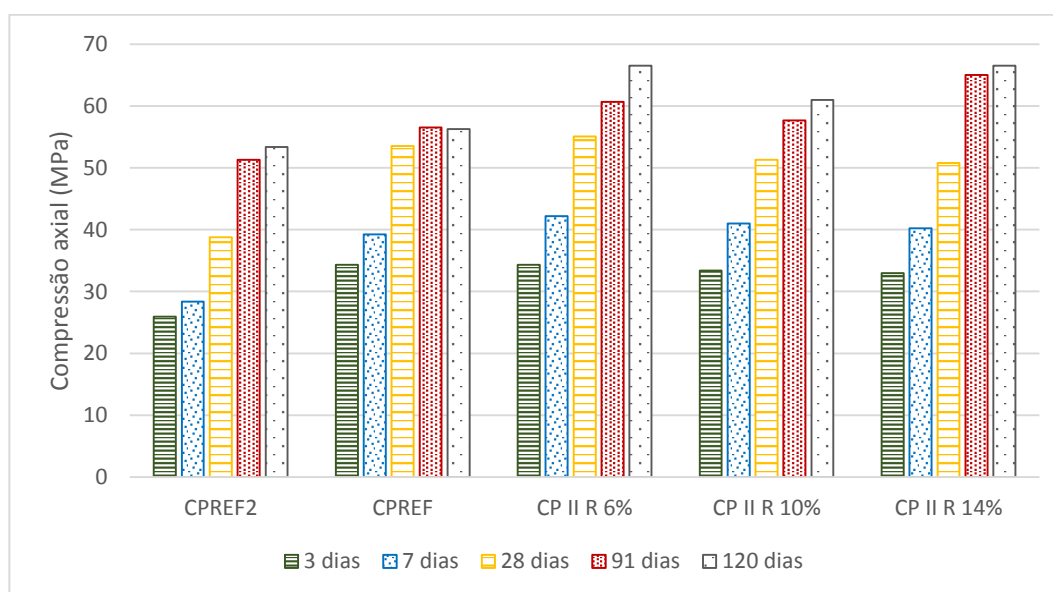
CP_{REF2}					
	3 dias	7 dias	28 dias	91 dias	120 dias
CP II R-6%	32%	49%	42%	18%	25%
CP II R-10%	29%	45%	32%	12%	14%
CP II R-14%	27%	42%	31%	27%	25%
CP_{REF}					
	3 dias	7 dias	28 dias	91 dias	120 dias
CP II R-6%	0%	8%	3%	7%	18%
CP II R-10%	-3%	5%	-4%	2%	8%
CP II R-14%	-4%	2%	-5%	15%	18%

Fonte: Elaborado pela autora (2018)

Ao comparar com o CP_{REF} , esse aumento é reduzido, o cimento CP II R-6% obteve um ganho na resistência em todas as idades chegando aos 18% aos 120 dias. O CP II R-10% e o CP II R-14% obtiveram aos 3 dias e aos 28 dias resistências um pouco menores que CP_{REF} . Entretanto aos 91 dias e aos 120 dias o CP II R-14% chegou a 18% de melhoria na resistência.

Na Figura 40 a análise da média da resistência à compressão por tipo de cimento evidencia o aumento da resistência nos cimentos CP II R a partir dos 28 dias de idade, principalmente ao analisar os teores de 6% e 14% de substituição. Essa característica reforça a ação do RBRO_{TT} como um material pozolano devido ao ganho de resistência em idades mais avançadas.

Figura 40 - Gráfico da relação resistência à compressão pelo tipo de cimento

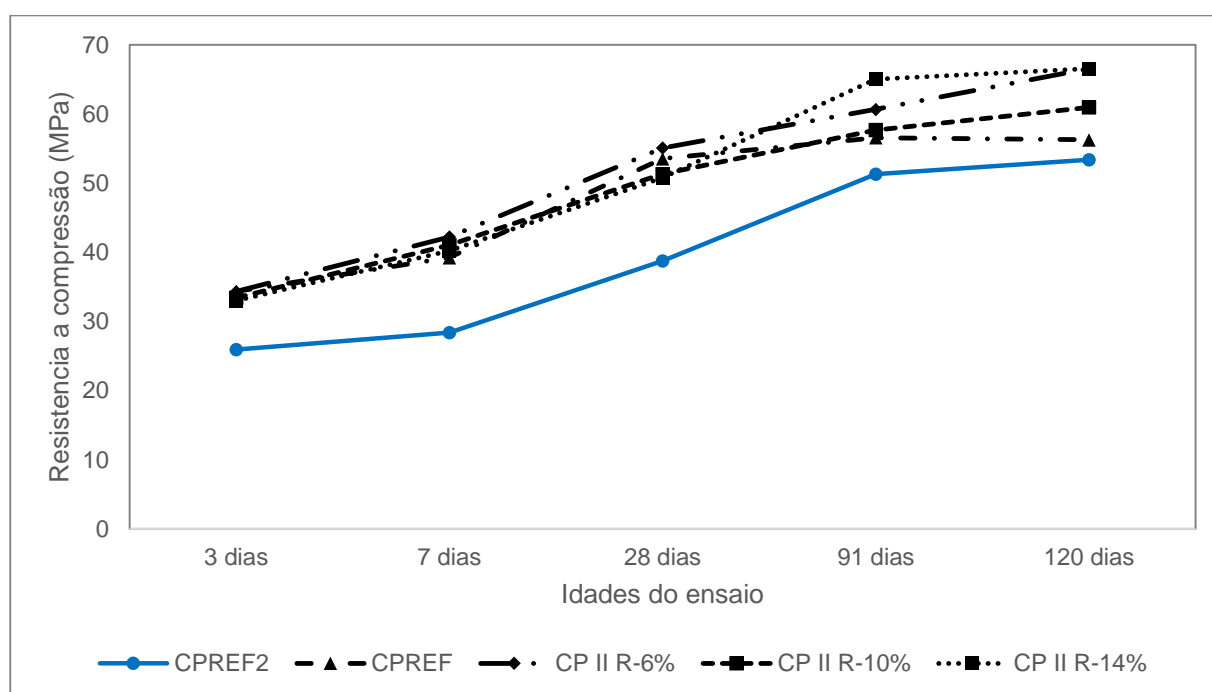


Fonte: Elaborado pela autora (2018)

Nota-se que o CP_{REF} após os 28 dias de idade não apresentou diferenças grandes entre os valores de resistência, diferente dos cimentos CP II R com substituição da pozolana que obtiveram destaque nos seus valores exatamente a partir dos 28 dias, ou seja, em idades avançadas, devido a reação mais lenta de hidratação da pozolana, ocorreu o aumento de resistência em idades avançadas.

Na Figura 41 o gráfico com a média das resistências para cada idade de ruptura e tipo de cimento, nota-se que os CP II R mantiveram valores de resistência à compressão superiores ao CP_{REF2}. Essa diferença pode estar relacionada a fatores como tempo de moagem, finura, qualidade da pozolana, entre outros.

Figura 41 – Gráfico de resistência à compressão pela idade



Fonte: Elaborado pela autora (2018)

Para ratificar que as variáveis independentes, bem como a interação entre elas, exercem influência sobre a variável de resposta em um nível de confiabilidade de 95%, os dados foram submetidos a uma análise de variância (ANOVA) através do software STATISTICA 7.0 (STATSOFT, 2004). Na Tabela 29 tem-se a análise de variância da resistência à compressão dos CP II R e dos cimentos de referência (CP_{REF} e CP_{REF2}) e observa-se que as variáveis de porcentagem de RBRO_{TT}, idade do ensaio e a interação entre elas foi significativo.

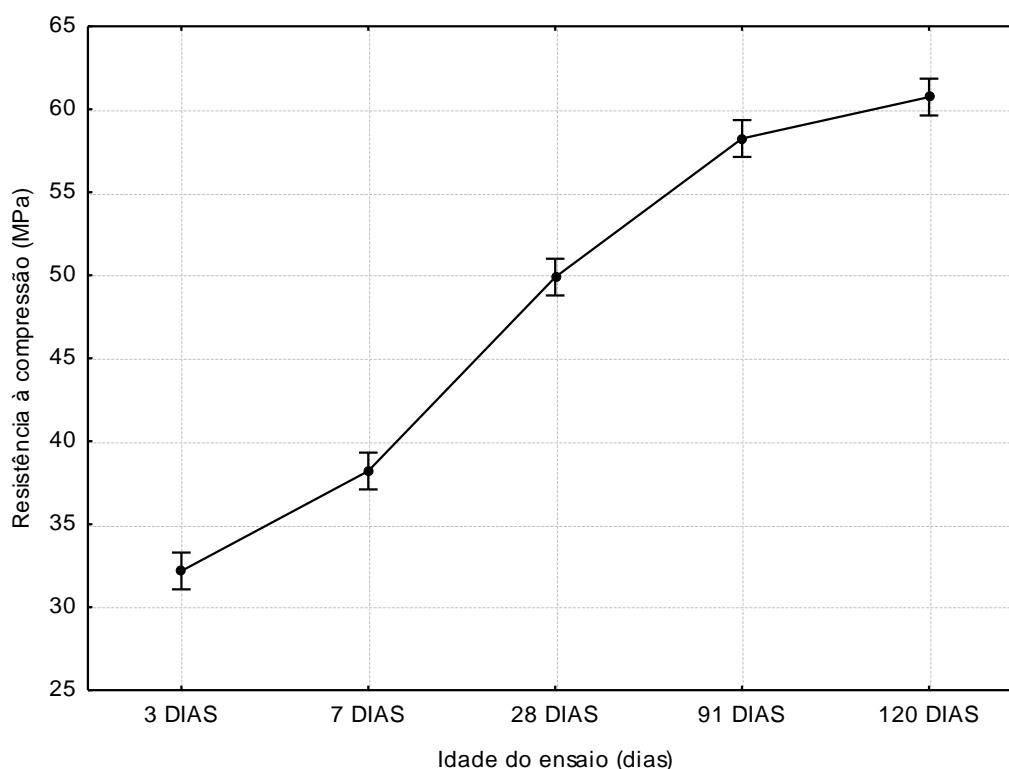
Tabela 29 – Análise de variância da resistência à compressão axial

Fatores de variação	Soma dos quadrados	Grau de liberdade	Variância	Valor de F	Valor de <i>p</i>	Significância
Idade do ensaio	18498,5	4	4624,6	492,03	0,000000	SIM
% de RBRO _{TT}	2878,9	4	719,7	76,57	0,000000	SIM
Idade*% de RBRO _{TT}	649,9	16	40,6	4,32	0,000001	SIM
Erro	1174,9	125	9,4	-	-	-

Fonte: Elaborado pela autora (2018)

Observa-se na Figura 42, o gráfico do efeito isolado da variação da idade de ensaio sobre a resistência à compressão, o aumento significativo da resistência à compressão até idades mais avançadas de 120 dias. Este resultado relaciona-se a ação do RBRO_{TT} como uma adição pozolânica, que caracteriza o ganho de resistência em idades mais avançadas.

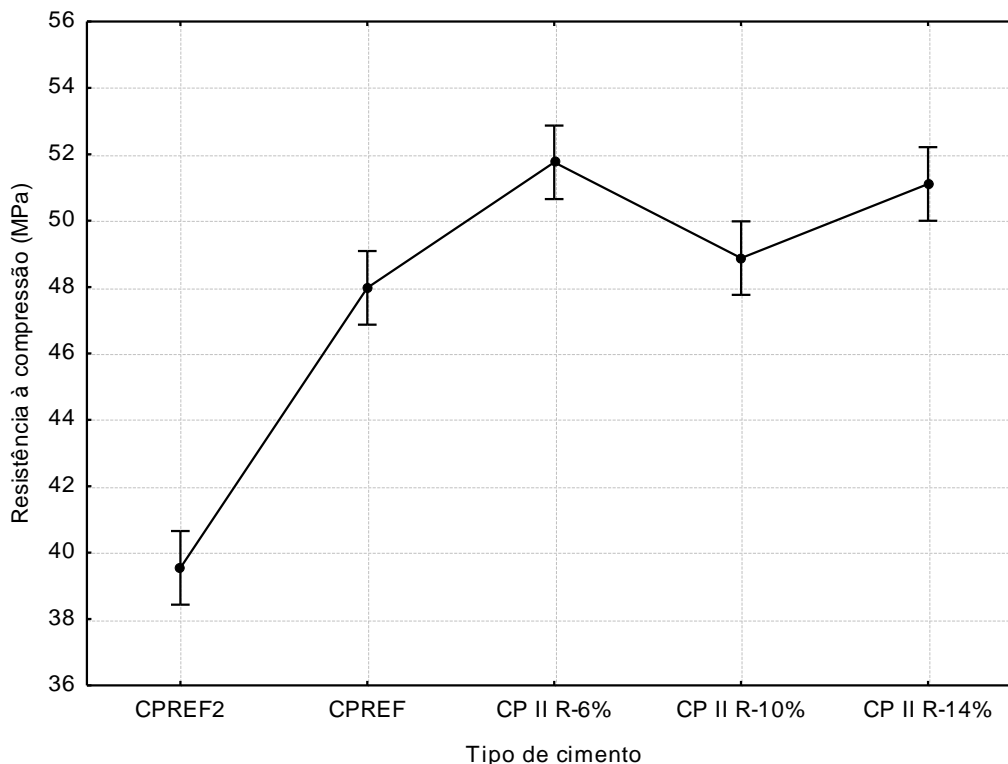
Figura 42 – Gráfico de variação pela idade do ensaio



Fonte: Elaborado pela autora (2018)

A Figura 43 apresenta o gráfico do efeito isolado do desempenho dos cimentos sobre a resistência à compressão. É possível observar que o CP II R - 6% obteve o melhor resultado entre os demais tipos. Em todos os percentuais os valores da resistência à compressão situarem-se acima dos cimentos de referência CP_{REF} e CP_{REF2}.

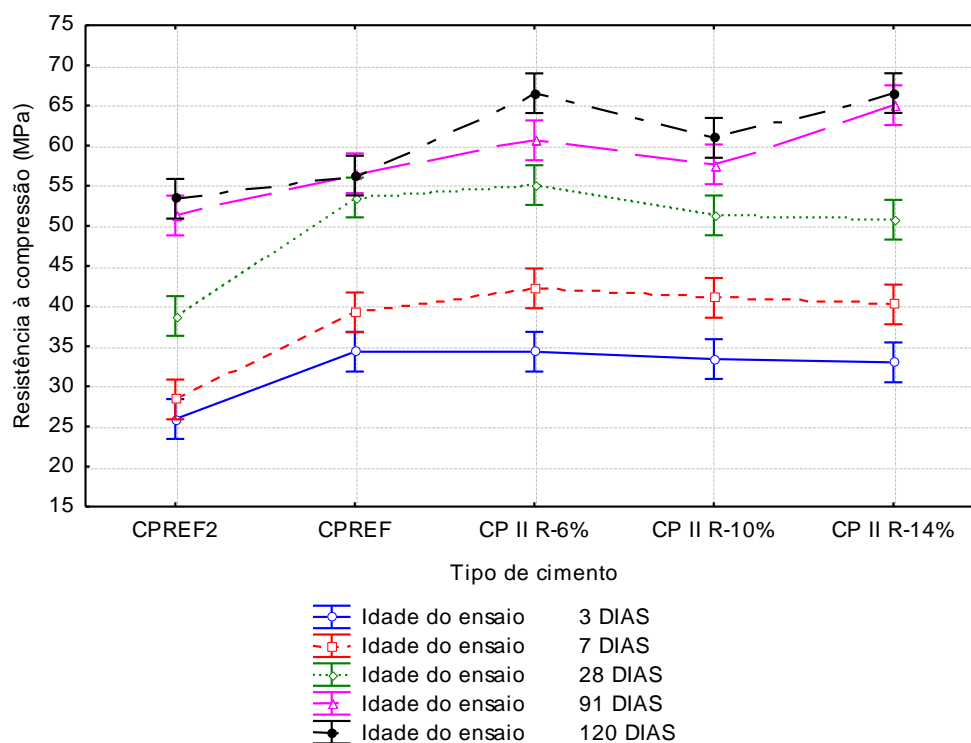
Figura 43 - Gráfico pela variação do tipo de cimento



Fonte: Elaborado pela autora (2018)

O gráfico do efeito variação idade do ensaio sobre os resultados de resistência à compressão dos CP II R podem ser observados na Figura 44. Em idades iniciais a resistência à compressão chegou a 40MPa, aumentando com o avanço das idades obtendo assim aos 28 dias, idade de hidratação avançada dos compostos, um avanço nos valores das resistências a uma margem de 50 MPa, valores superiores ao compararmos com as solicitações da ABNT para cimentos tipo CP II.

Figura 44 – Gráfico variação da idade do ensaio sobre a resistência à compressão e os tipos de CP II R



Fonte: Elaborado pela autora (2018)

Como as reações pozolânicas se processam de forma lenta, quando há a adição de pozolanas ao cimento, aos 91 dias e aos 120 dias, os valores de resistência devem ser superiores aos valores de referência encontrados para os 28 dias de hidratação, conforme pode ser observado na Figura 44. Este fato confirma o comportamento esperado: um aumento na resistência devido a incorporação do RBRO_{TT} mostrando que age de forma positiva na resistência mecânica, visto que em idades avançadas os valores obtidos neste estudo são muito superiores ao valor esperado. Há um pequeno aumento da resistência aos 91 dias e aos 120 dias no CP_{REF}, possivelmente ao processo de hidratação do cimento que ainda ocorre.

Observa-se que o CP II R - 6% apresentou um aumento progressivo na resistência à compressão, chegando a valores elevados aos 120 dias, próximo aos valores do CP II R-14% que por possuir maiores teores de pozolana e teor de C₂S, um maior valor na resistência em idades mais avançadas é esperado.

Os valores de resistência mecânica corroboram tanto para o efeito da composição química quanto das características físicas nas propriedades finais apresentadas pelos cimentos

CP II R. O cimento CP II R - 6% apresentou valores de resistência elevados nas primeiras idades de 3 dias até os 28 dias, fato explicado pela maior quantidade de C_3S total. Possivelmente, devido ao teor de C_2S e a ação da pozolana, apresentou valores elevados de resistência também em idades avançadas.

O CP II R-14% de maior teor de substituição do $RBRO_{TT}$ apresentou valores elevados de resistência comparando-se com os demais cimentos aos 91 e 120 dias de idade, principalmente devido ao teor de C_2S , à alta concentração de aluminato tricálcico presente em sua composição e ao baixo teor de álcalis. A reação de hidratação no CP II R-14% ocorre de forma mais rápida e, conseqüentemente, o ganho de resistência também é maior nas primeiras idades.

O CP II R-10% de composição equilibrada se manteve em resultados medianos, sendo em idades mais avançadas valores de resistência superiores ao CP_{REF} e ao CP_{REF2} , porém abaixo do CP II R-6%.

4.1.4. Caracterização microestrutural

O método de microscopia eletrônica de varredura (MEV) permitiu a observação de aspectos microestruturais das argamassas endurecidas, possibilitando a visualização da morfologia de partículas individuais que compõem a matriz e também do agrupamento e arranjo das partículas.

Para tanto foram analisadas as superfícies fraturadas dos corpos de prova aos 3 dias, 28 dias e 91 dias de idade em todas as porcentagens de substituição do $RBRO_{TT}$ e os referenciais. A identificação dos cristais e da matriz fibrosa foram realizadas através da morfologia apontada no capítulo de revisão bibliográfica.

Nas superfícies fraturadas dos corpos de prova foi possível observar a presença de cristais de Portlandita (CH) que apresentam-se em formatos de placas cristalinas hexagonais ou sob a forma de dendríticas facetadas, cristais de etringita em formato de agulhas – aciculares longos e a matriz fibrosa de silicatos de cálcio hidratados (C-S-H) em forma de filamentos (COSTA *et al*, 2009).

Nas amostras com substituição de $RBRO_{TT}$ observou-se uma estrutura mais densa e uniforme em idades iniciais, possivelmente pelas reações do $RBRO_{TT}$. Segundo Mehta e

Aitcin (1990) as partículas de pozolana formam locais de nucleação para precipitação dos produtos de hidratação, dessa forma torna uma pasta mais homogênea em termos de distribuição dos poros. Esse resultado influencia no desenvolvimento inicial da resistência, que pode ser confirmado nos valores de resistência à compressão da amostra.

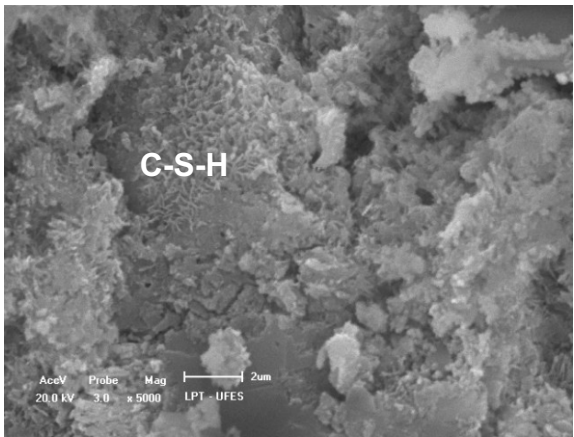
Já nas amostras do CP_{REF2} observou-se uma aglomeração dos cristais de etringita em idades mais avançadas. Essa formação insolúvel da reação do C₃A com a gipsita pode ser justificada com a alta porcentagem de C₃A (>12%) encontrada na amostra.

Na análise de MEV aos 3 dias de idade é possível observar nas figuras abaixo (Figura 45 a 49) a presença de vários aglomerados de cristais com diferentes morfologias. Devido à idade, ainda se trata de uma matriz com volume de vazios significativo e aspecto poroso. Das imagens ampliadas, nota-se a presença de cristais de etringita (AFt) e do hidróxido de cálcio (CH) e o gel C-S-H.

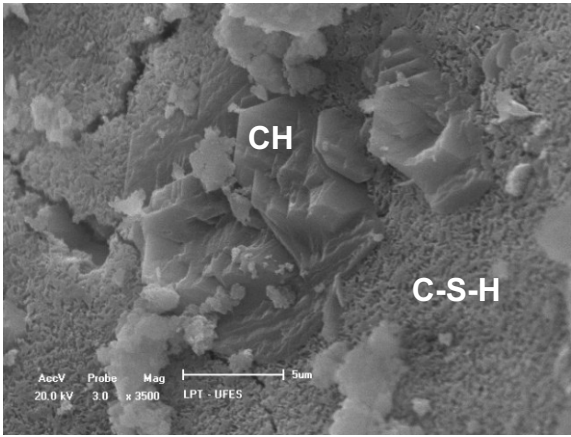
Nas figuras dos cimentos CP II R, com teores de substituição de 6%, 10% e 14%, observa-se matrizes de formação dos compostos mais densos do que a do CP_{REF}. Essa estrutura mais densa e uniforme pode estar relacionada a alta atividade do RBRO_{TT} que aumenta a reação de hidratação para produzir mais gel C-S-H (CHOBBASTI e KUTANAE, 2017). Os cimentos CP II R-10% e CP II R-14% apresentam a matriz de formação com aglomerados menos porosos que correspondem à formação de C-S-H e regiões mais sólidas.

Na Figura 46 da amostra de cimento CP_{REF2} observa-se o aglomerado de cristais de CH e etringita.

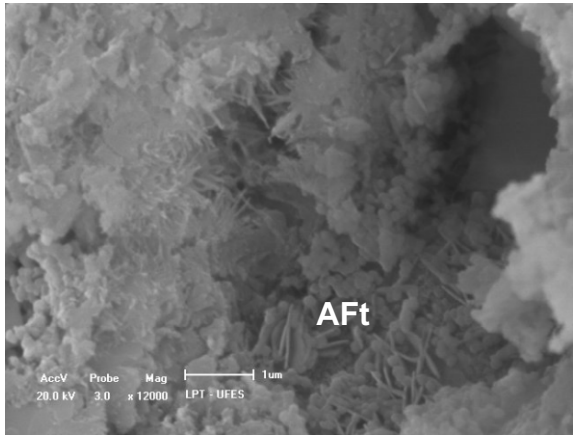
Figura 45 -
Amostra CP_{REF}
aos 3 dias



(I) Ampliação 5 mil vezes

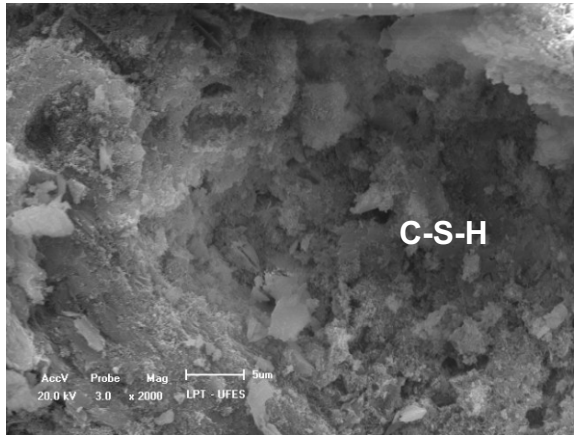


(II) Ampliação 3,5 mil vezes

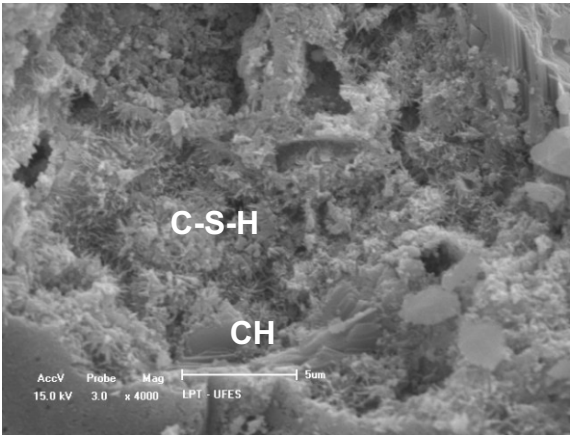


(III) Ampliação 12 mil vezes

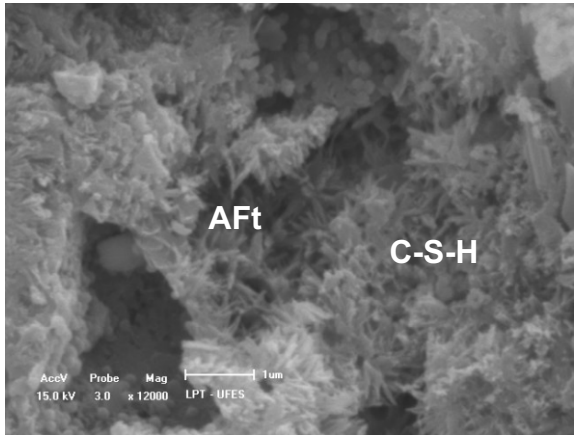
Figura 46 -
Amostra
CP II R-6%
aos 3 dias



(I) Ampliação 2 mil vezes

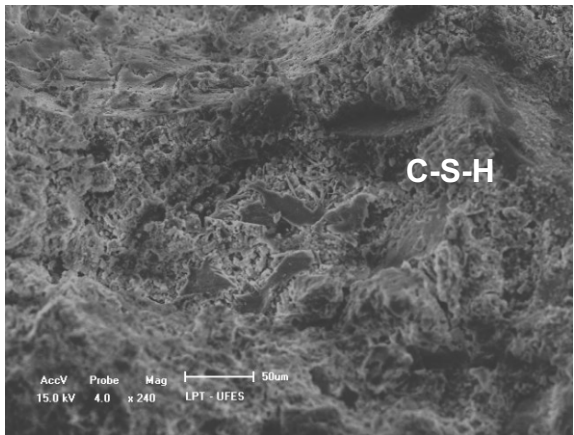


(II) Ampliação 4 mil vezes

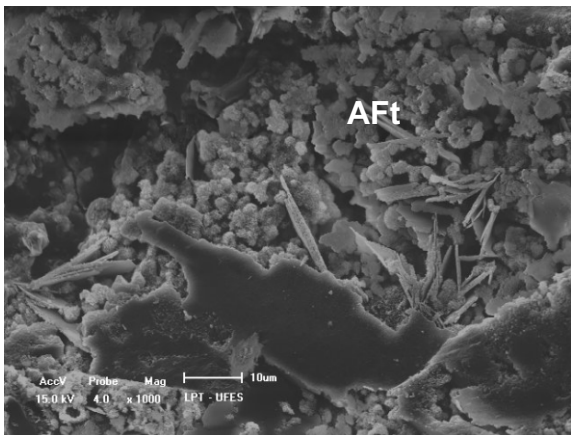


(III) Ampliação 12 mil vezes

Figura 47 -
Amostra
CP II R-10%
aos 3 dias



(I) Ampliação 240 vezes

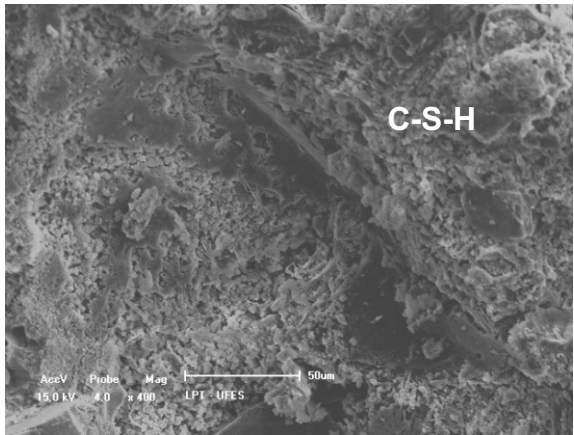


(II) Ampliação 1 mil vezes

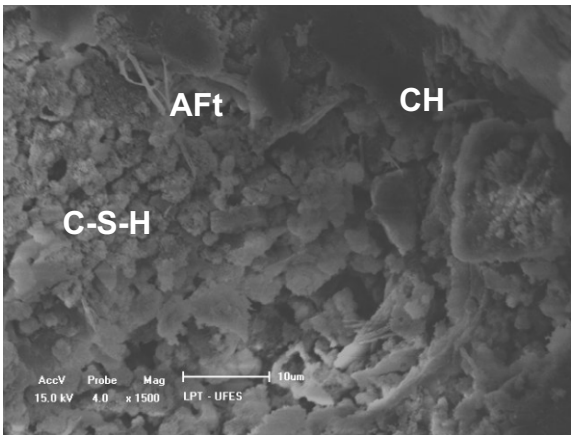


(III) Ampliação 2,4 mil vezes

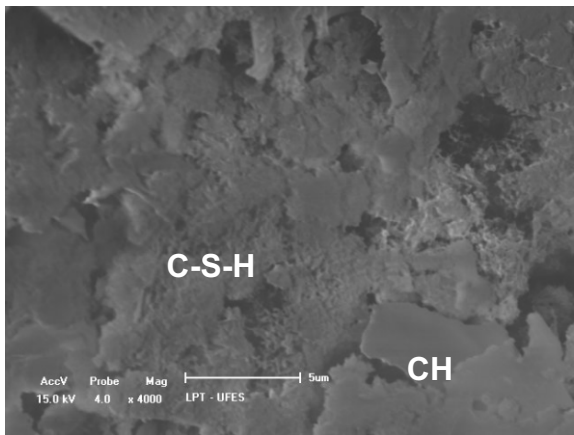
Figura 48 -
Amostra
CP II R-14%
aos 3 dias



(I) Ampliação 400 vezes

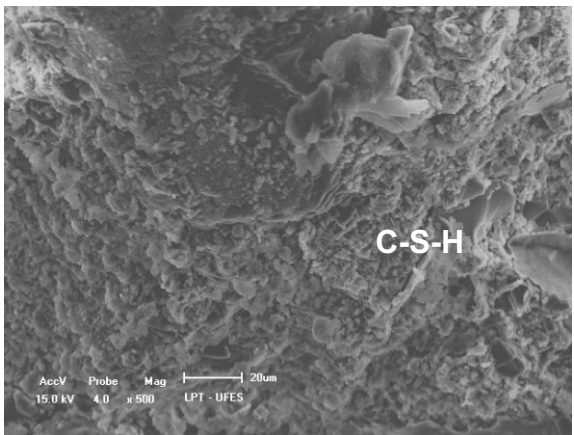


(II) Ampliação 1,5 mil vezes

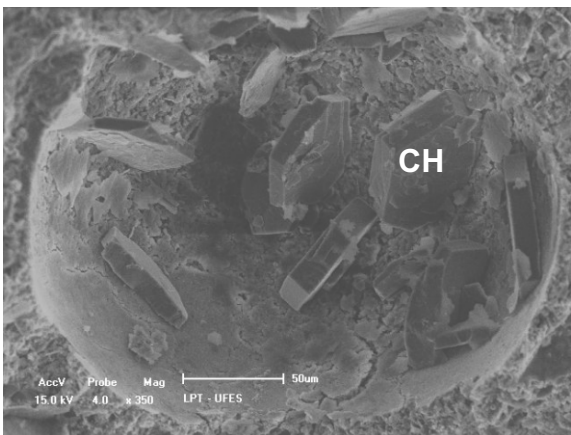


(III) Ampliação 4 mil vezes

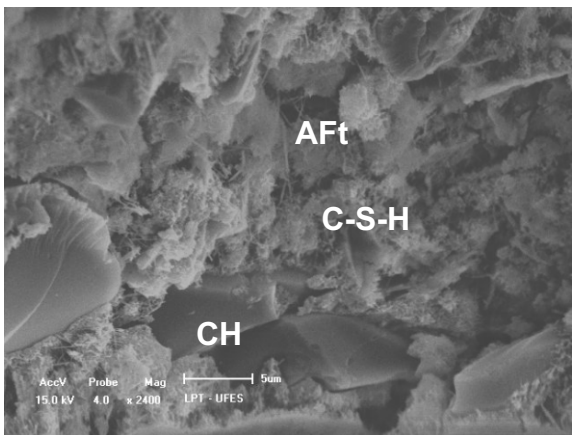
Figura 49 -
Amostra
CP_{REF2}
aos 3 dias



(I) Ampliação 500 vezes



(II) Ampliação 350 vezes



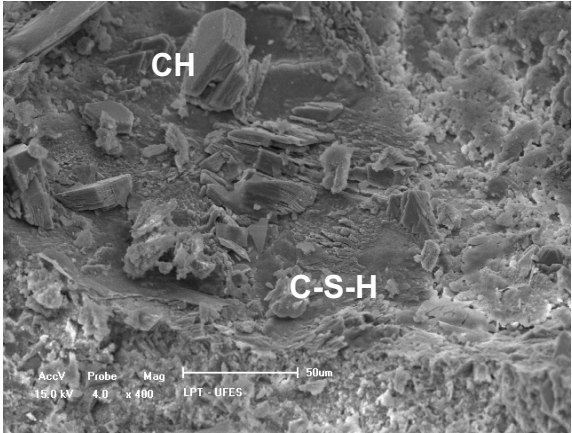
(III) Ampliação 2,4 mil vezes

Na análise de MEV aos 28 dias de idade, conforme imagens abaixo (Figura 50 a 54), nota-se a presença dos cristais com diferentes morfologias. Devido à idade de hidratação observa-se uma matriz menos porosa, com menos vazios, que as amostras aos 3 dias, tendo uma formação da estrutura mais hidratada do C-S-H. Nas amostras com teor de substituição de RBRO_{TT} e CP_{REF} não foram encontradas agulhas de cristais de etringita, ao contrário da amostra de CP_{REF2}.

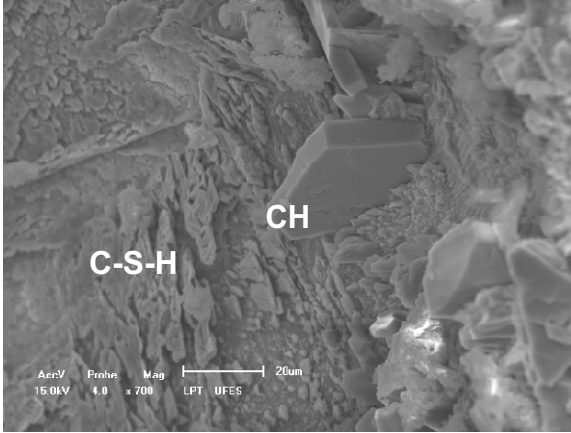
Observa-se nas amostras de CP II R com porcentagem de 6%, 10% e 14% o gel C-S-H em aspecto mais consolidado, menos poroso, o que explica o aumento da resistência mecânica nesse percentual e um número menor de cristais de CH, indicando a o avanço da reação de hidratação. A redução na quantidade dos cristais de CH e a consolidação da estrutura do gel C-S-H, principalmente na amostra de CP II R-14%, indicam o avanço na reação de hidratação pozolana (CHOOBASTI e KUTANAE, 2017).

Nota-se nas amostras de CP_{REF2} o aglomerado de cristais de etringita, que pode-se relacionar a quantidade de SO₃ presente na amostra, adicionado possivelmente para controlar a pega do cimento. Os cristais de CH, aparecem em grande quantidade, uma maior concentração desse cristal implica em valores de resistência mecânica inferiores, o que pode ser confirmado nos resultados apresentados pelo CP_{REF2}.

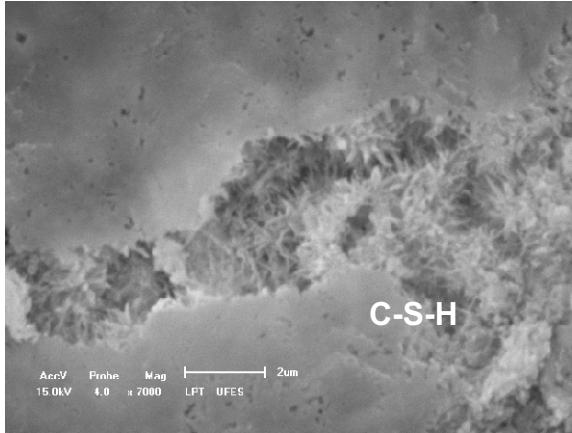
Figura 50 -
Amostra CP_{REF}
aos 28 dias



(I) Ampliação 400 vezes

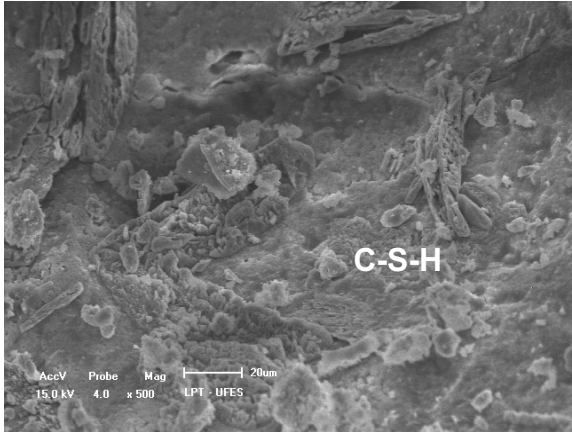


(II) Ampliação 700 vezes

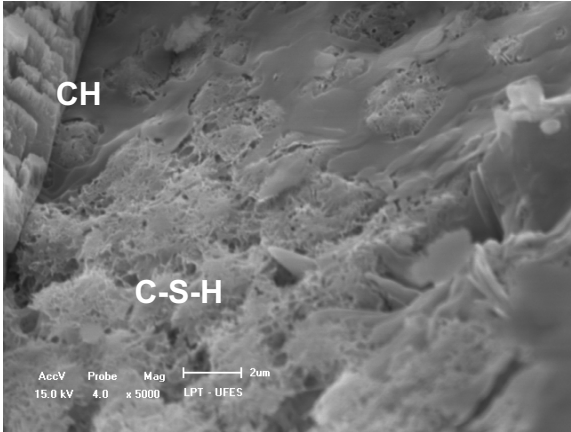


(III) Ampliação 7 mil vezes

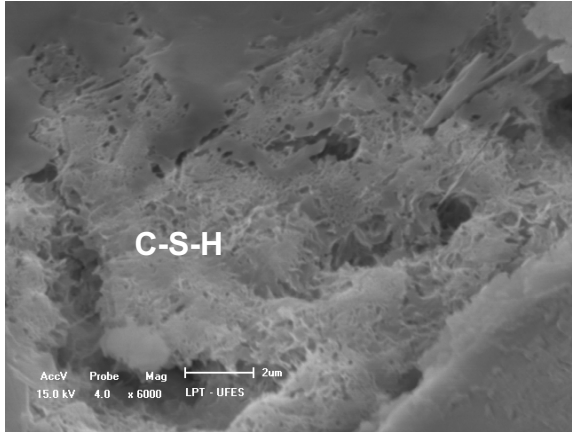
Figura 51 -
Amostra
CP II R-6%
aos 28 dias



(I) Ampliação 500 vezes

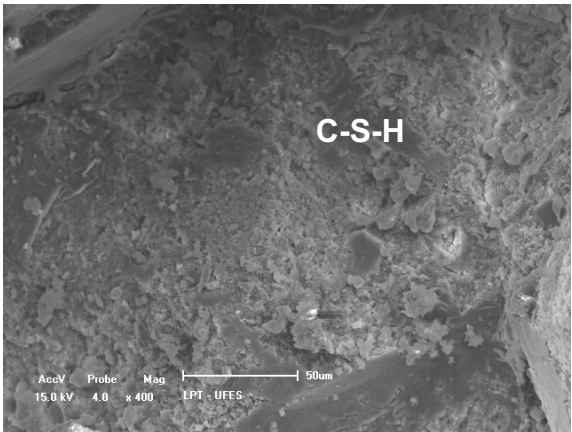


(II) Ampliação 5 mil vezes

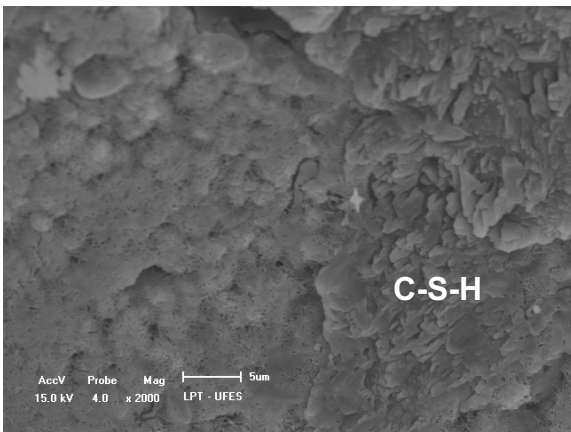


(III) Ampliação 6 mil vezes

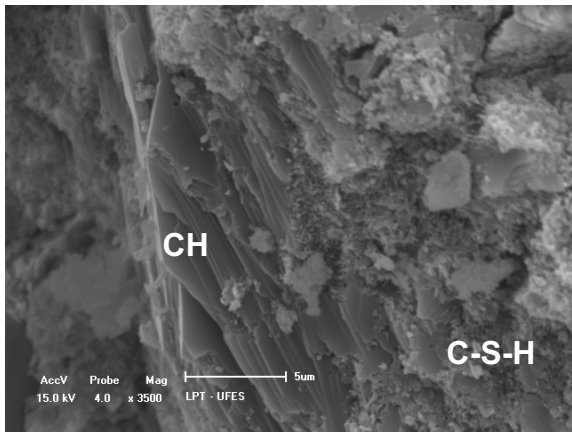
Figura 52 -
Amostra
CP II R-10%
aos 28 dias



(I) Ampliação 400 vezes

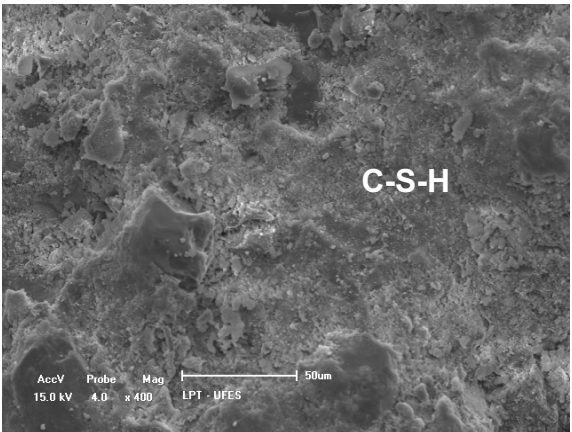


(II) Ampliação 2 mil vezes

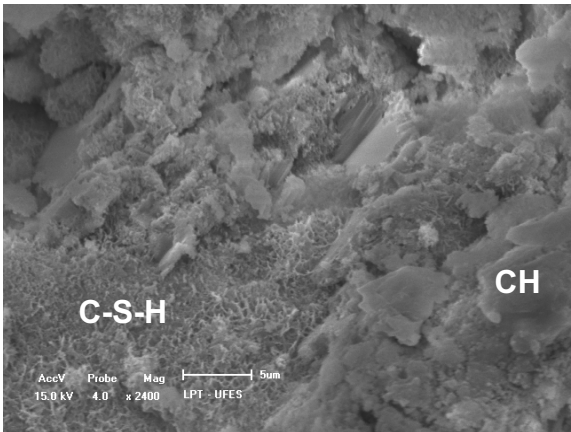


(III) Ampliação 3,5 mil vezes

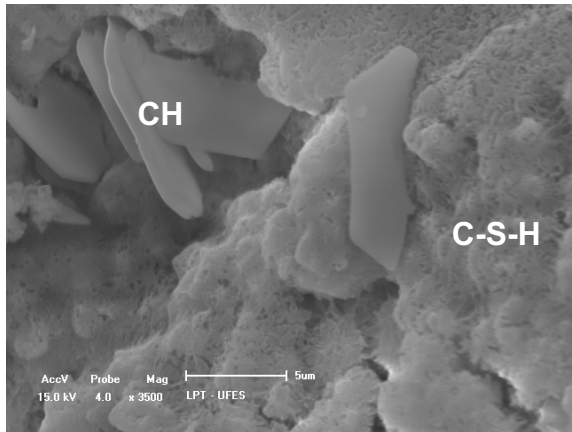
Figura 53 -
Amostra
CP II R-14%
aos 28 dias



(I) Ampliação 400 vezes

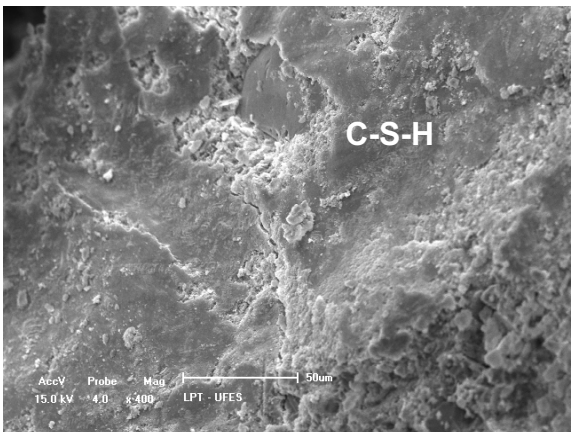


(II) Ampliação 2,4 mil vezes

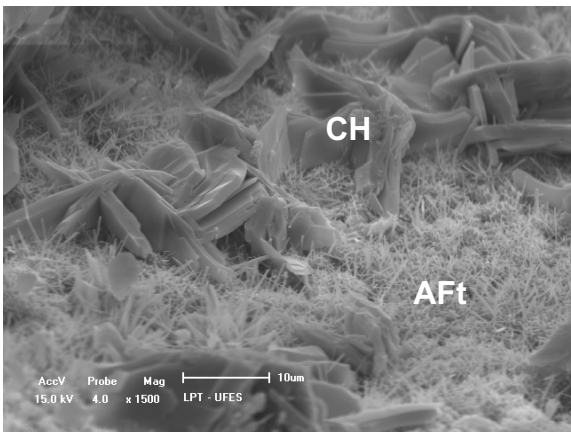


(III) Ampliação 3,5 mil vezes

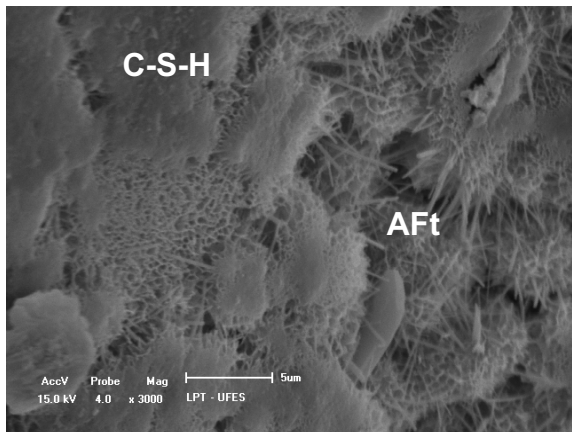
Figura 54 -
Amostra
CP_{REF2}
aos 28 dias



(I) Ampliação 400 vezes



(II) Ampliação 1,5mil vezes



(III) Ampliação 3 mil vezes

Observa-se nas imagens abaixo (Figura 55 a 59), as amostras de CP II R com uma estrutura densa em relação as idades anteriores e o gel C-S-H em um aspecto consolidado. Nas amostras de referência ainda foi possível encontrar agulhas de etringita. Os cristais de CH visíveis, apresentam-se de forma isolada. Nota-se a consolidação do gel C-S-H e algumas regiões com grãos de cimento de hidratação avançada. Isto devido a reação pozolana de hidratação que consome cristais de CH para formação do gel C-S-H.

Na amostra com teores de 6% e 10% observa-se uma matriz de aspecto denso e regiões com aspecto de grão hidratado (GH). De forma isolada foi visualizado grãos de CH, possivelmente por se tratar de amostras com alto teor de C₃S e baixo teor de substituição da pozolana, apesar disso os resultados de resistência mecânica foram superiores também em idades avançadas. A amostra CP II R-14%, de alto teor de C₂S e alto teor de substituição da pozolana, não foi encontrado cristais de CH na estrutura, possivelmente consumidos e dissipados nas reações e no avanço da hidratação. Esse aspecto corrobora com os resultados de resistência mecânica elevados principalmente a partir dos 91 dias de idade.

A presença de aglomerados de cristais de etringita e cristais hexagonais de CH no CP_{REF2} aos 28 dias e aos 91 dias de idade, implica em valores de resistência mecânica inferiores, o que pode ser confirmado nos resultados apresentados pelo CP_{REF2}

Figura 55 -
Amostra CP_{REF}
aos 91 dias

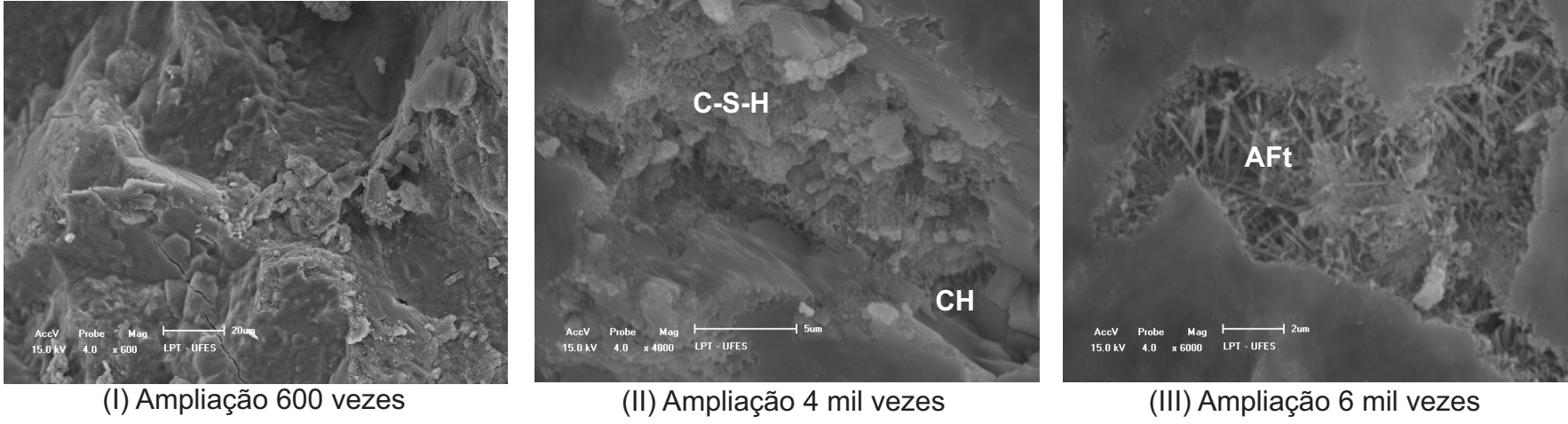


Figura 56 -
Amostra
CP II R-6%
aos 91 dias

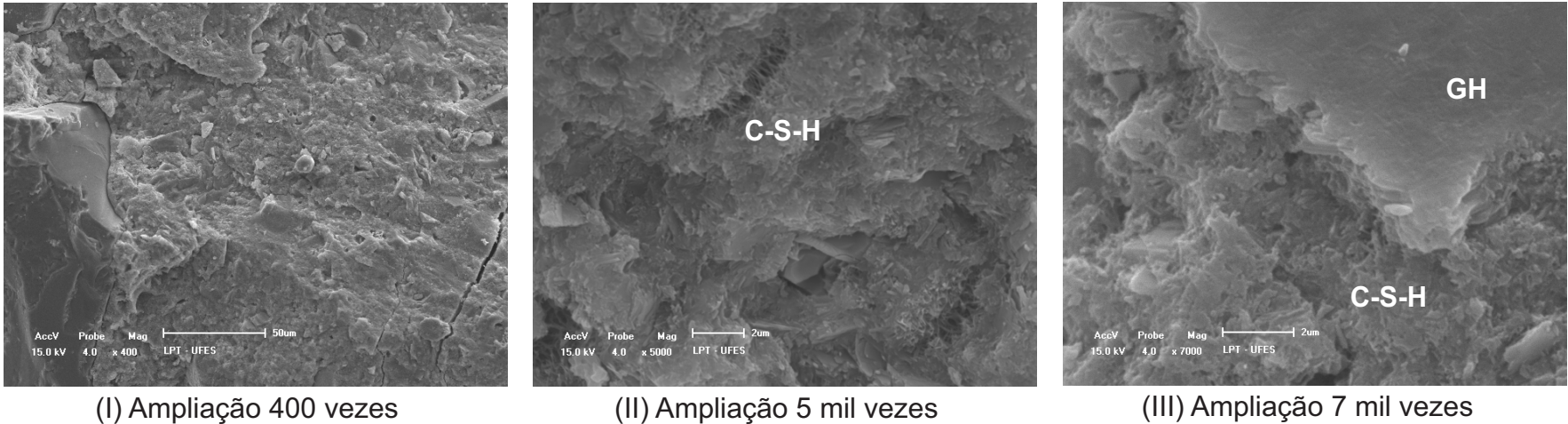


Figura 57 -
Amostra
CP II R-10%
aos 91 dias

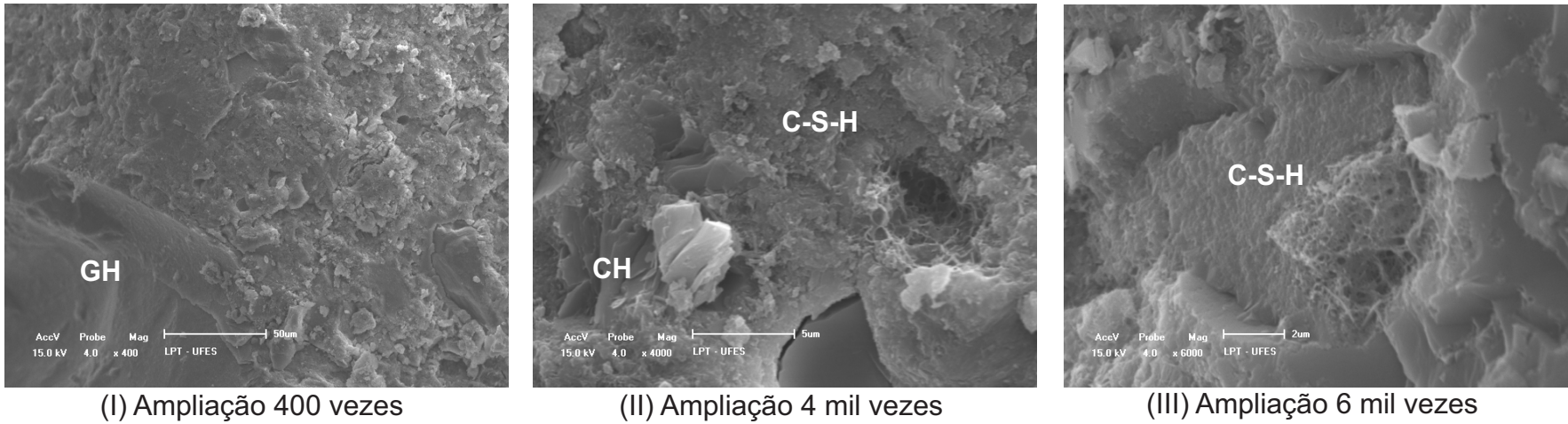


Figura 58 -
Amostra
CP II R-14%
aos 91 dias

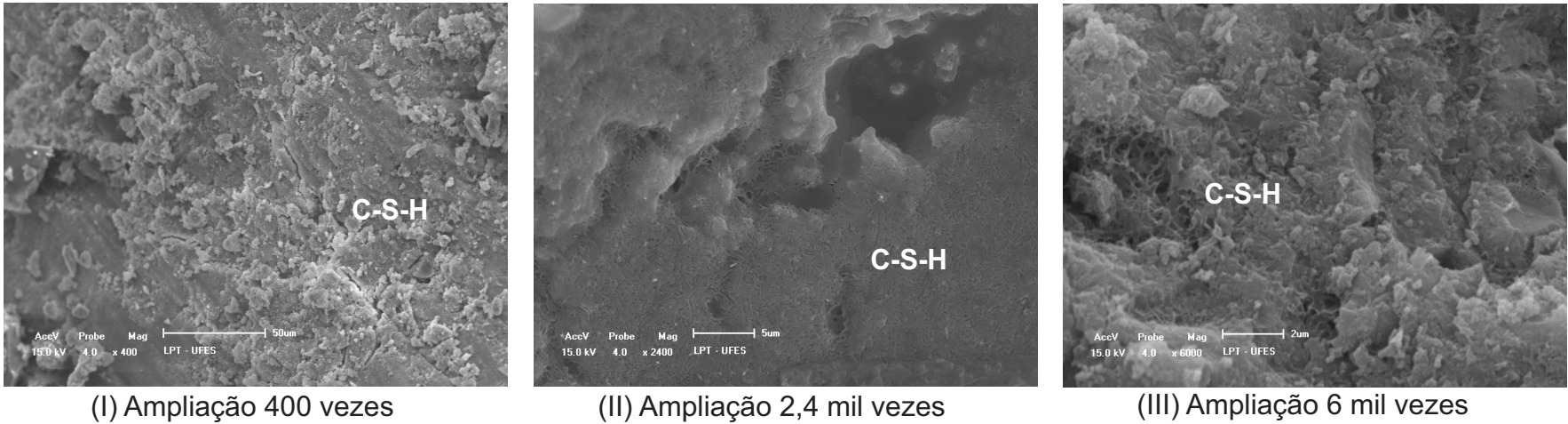
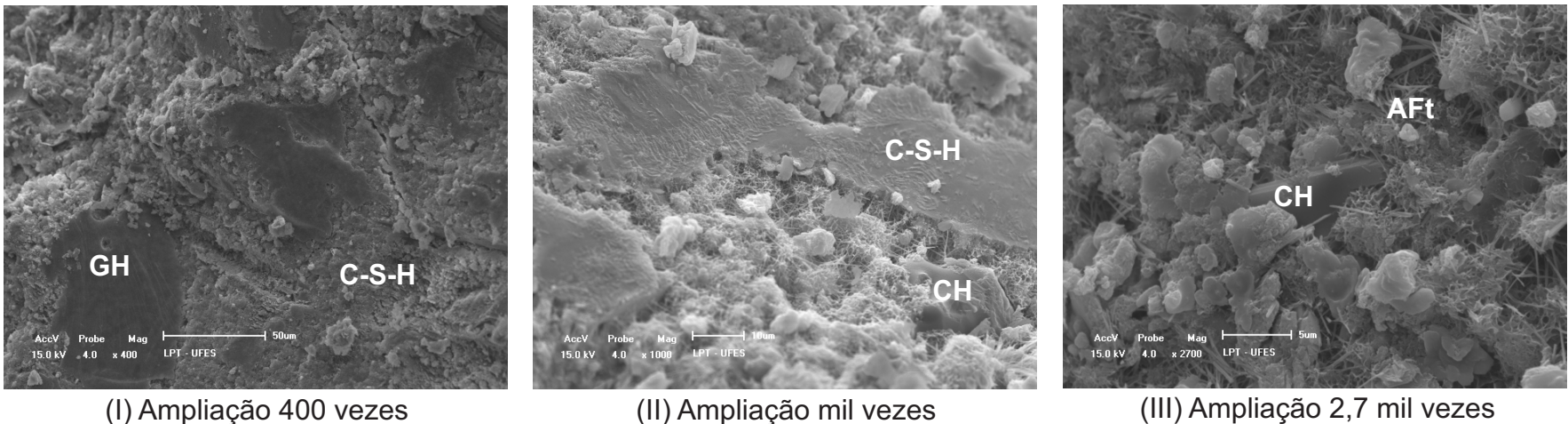


Figura 59 -
Amostra
CP_{REF2}
aos 91 dias



4.1.5. Caracterização mineralógica

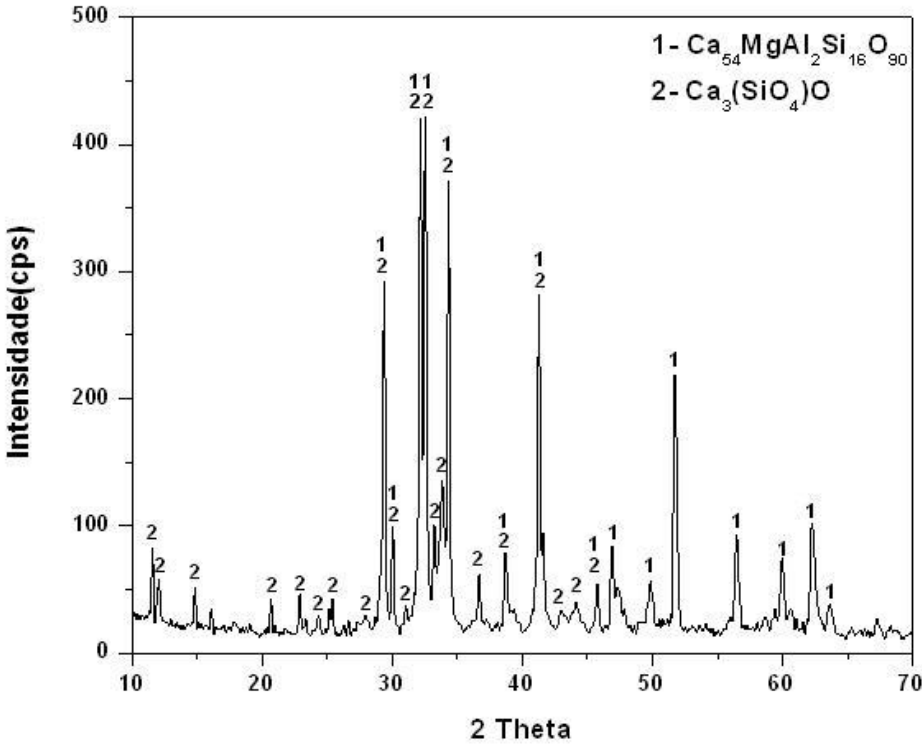
As análises por difração de raios X realizadas em amostras dos cimentos compostos em pó, estão ilustradas nas Figuras 60 a 64 pelos difratogramas gerados. Mediante o espectro de difração dos cimentos observa-se a presença das fases de silicato tricálcico $[\text{Ca}_3(\text{SiO}_4)\text{O}]$ (KURDOWSIK, 2014; ALONSO, 2011) e uma solução sólida de $\text{Ca}_{54}\text{MgAl}_2\text{Si}_{16}\text{O}_{90}$ em todas as amostras. E nos teores de 10% e 14% a presença da sílica (SiO_2).

Esse resultado corrobora com o padrão de difração de raios X dos cimentos pesquisados por Valori (2009) onde mostra a coexistência de 2 fases principais, com sistema de cristalização triclinico do C_3S e uma solução sólida monoclinico ($\text{Ca}_{54}\text{MgAl}_2\text{Si}_{16}\text{O}_{90}$).

A presença majoritária do C_3S está de acordo com a análise química dos óxidos e pela equação de Bogue, que apresentou teores elevados até a amostra de teor de 10% de silicatos tricálcico. Esse resultado pode explicar os altos valores da resistência à compressão nas primeiras idades dos CP II R.

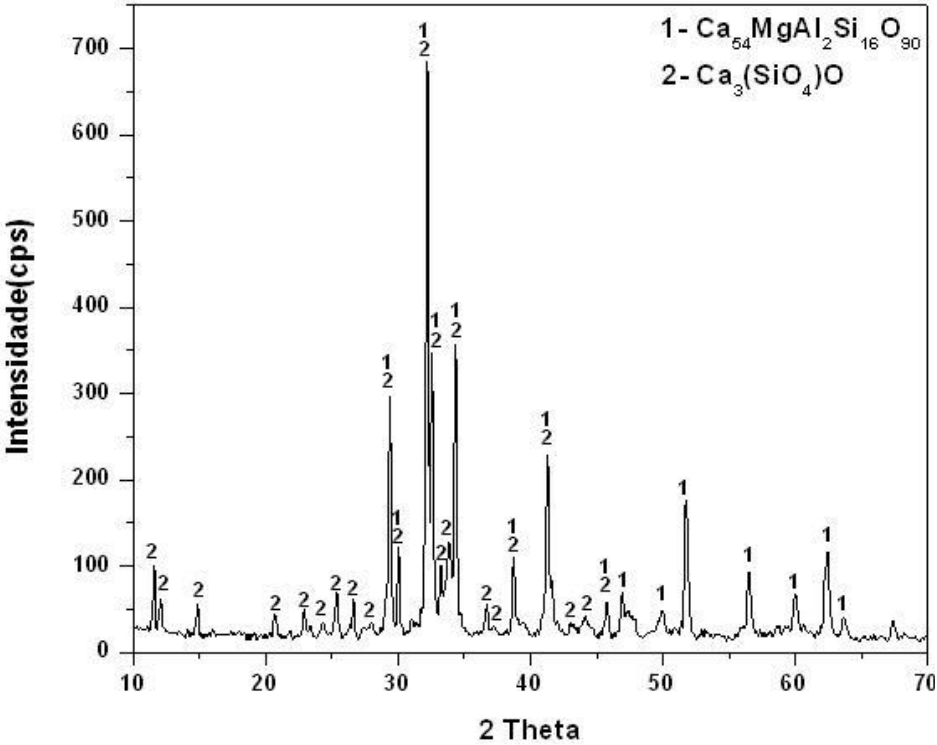
A presença de picos que representam a fase cristalina do quartzo (SiO_2) observadas nos difratogramas das amostras CP II R-10% e CP II R-14% são provenientes da introdução do RBRO_{TT}. Devido ao ponto de fusão do quartzo ser superior a 1600°C (ILO, 2010) esta fase cristalina não foi desfeita com o tratamento térmico a 1200°C. Outros estudos também identificaram a presença cristalina de quartzo quando analisaram por difração outras pozolanas, como, por exemplo, o metacaulim (MELLO, *et al.*, 2010) e a cinza volante (VARGAS, *et al.*, 2007).

Figura 60 – Difratoograma da amostra CP_{REF}



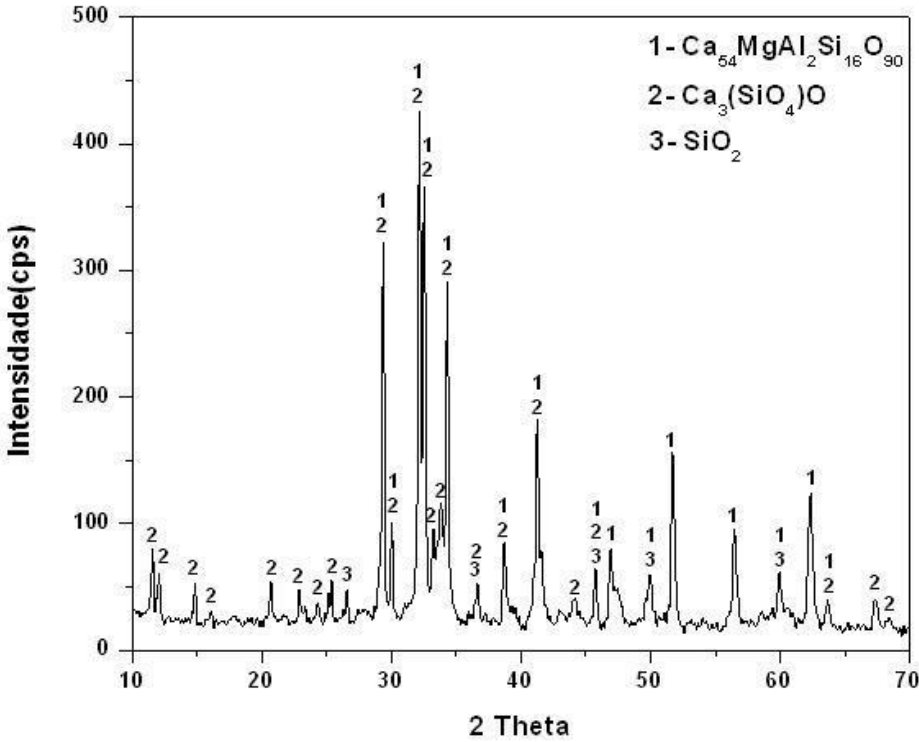
Fonte: LTG-ER (2018)

Figura 61 - Difratoograma da amostra CP II R-6%



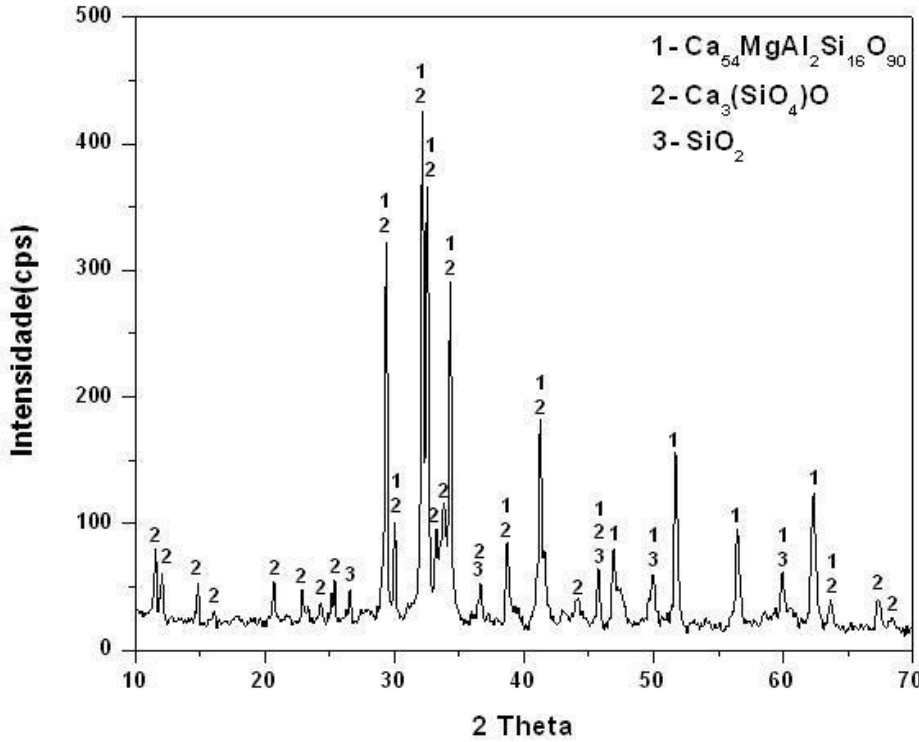
Fonte: LTG-ER (2018)

Figura 62 - Difratoograma da amostra CP II R-10%



Fonte: LTG-ER (2018)

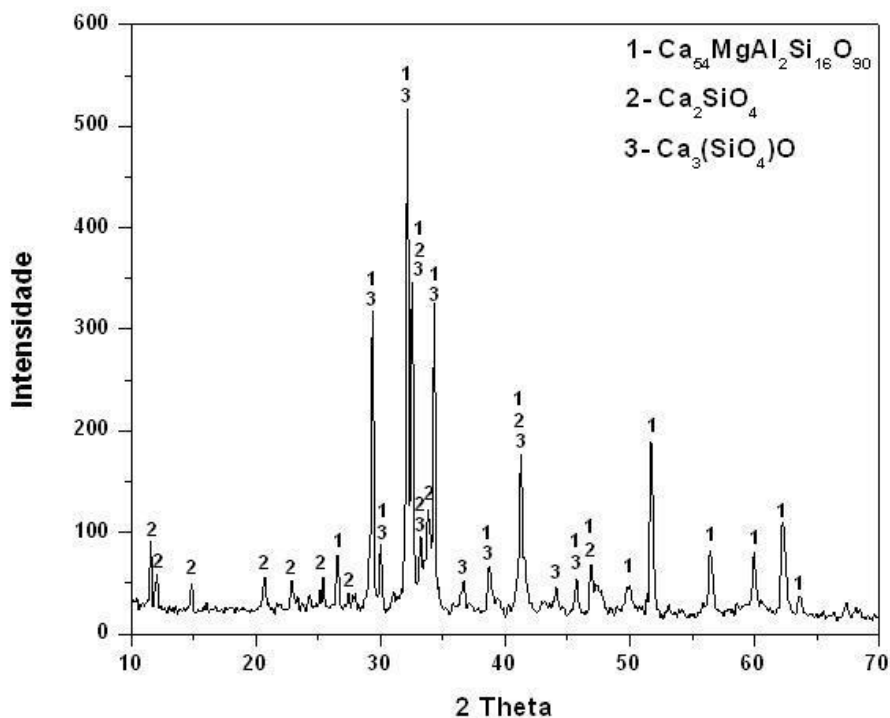
Figura 63 - Difratoograma da amostra CP II R-14%



Fonte: LTG-ER (2018)

Ao comparar com a análise do difratograma do CP_{REF2} (Figura 64) o mesmo apresentou como fase majoritária o silicato tricálcico [Ca₃(SiO₄)O] e também a fase do silicato dicálcico [Ca₂SiO₄] (KURDOWSIK, 2014; ALONSO, 2011), não apresentando picos de sílica derivados da pozolana utilizada.

Figura 64 – Difratograma da amostra CP_{REF2}



Fonte: LTG-ER (2018)

Observou-se em todos os casos a presença de materiais vítreos avaliados através dos resultados da DRX, ao apresentarem um halo centrado em torno de 22°2Θ, conforme apontado por Millet *et al.*, (1977) *apud* John *et al.*, (2003).

CAPÍTULO 5

5. CONCLUSÃO E CONSIDERAÇÕES FINAIS

Neste capítulo serão apresentadas as conclusões quanto a utilização do RBRO_{TT} como uma adição mineral na produção dos cimentos compostos com pozolana.

5.1. Caracterização física e química

Os ensaios de caracterização física e química dos cimentos CP II R viabilizam a utilização do RBRO_{TT} ao atender a todos os requisitos da ABNT NBR 11.578 (ABNT, 1991b).

Os CP II R apresentaram como um cimento de grãos finos ao comparar-se com o cimento comercial tipo CP II, visto sua área específica ser superior a 5.000 cm²/g. Essa característica proporcionou melhorias na resistência inicial, com o aumento na velocidade de hidratação, e em idades avançadas devido ao refinamento dos poros.

Em sua composição química a substituição de RBRO_{TT} influenciou principalmente no aumento da concentração de SiO₂ e no aumento de Al₂O₃ por se tratar de um composto sílico aluminoso. Dessa forma o CP II R-14%, de maior teor de substituição, se caracterizou com maiores porcentagens de sílica e alumina e menores concentrações de óxido de cálcio em comparação com os outros cimentos formados.

5.2. Caracterização mecânica

Os resultados dos ensaios de resistência à compressão indicam a viabilidade de uso do RBRO_{TT} nas substituições com o cimento Portland. Os valores superiores de resistência foram observados desde as primeiras idades até a idade de 120 dias. O teor de substituição de 6% e 14% forneceram os melhores resultados desde idades iniciais a idades mais avançadas, consolidando a reação da pozolana na hidratação do cimento.

O aumento significativo da resistência conforme análise estatística para os CP II R viabilizam o uso do RBRO_{TT} para substituição nos cimentos como uma adição pozolânica, apresentando os melhores resultados nesta pesquisa para os teores de 6% e 14% em massa de substituição de clínquer.

5.3. Caracterização Microestrutural

Nas análises das imagens das amostras fraturadas aos 3, 28 e 91 dias de idade, foram observados o avanço na hidratação dos grãos de cimento. Conforme esperado a estrutura aos 3 dias de idade apresentou cristais de CH, as agulhas de etringita e o C-S-H ainda em formação. As amostras com presença de RBRO_{TT} apresentaram uma matriz aparentemente mais densa devido o refinamento dos poros e ao consumo de CH na formação do C-S-H das reações pozolanas.

As amostras do CP_{REF2} apresentaram aglomerados de cristais de etringita em idades mais avançadas que pode-se relacionar a quantidade de CaSO₄ adicionada na amostra, adicionado possivelmente para controlar o tempo de pega do cimento.

5.4. Caracterização Mineralógica

A difração de raios X aplicada as amostras de cimento Portland resultou em difratogramas sobrepostos com formação de intensidades semelhantes, indicando a composição similar dos cimentos formados com o cimento comercial, a diminuição da organização cristalina do material com a introdução do RBRO_{TT} e a presença de um halo centrado em torno de 22°2 θ revela o uso de um material com características de pozolanicidade.

5.5. Considerações gerais

Todos os ensaios de caracterização dos cimentos CP II R viabilizam a utilização do RBRO_{TT} ao atender todos os requisitos da ABNT NBR 11.578 (ABNT, 1991b).

Contudo ao comparar-se os CP II R produzidos em laboratório com o cimento CP II Z-32 (CP_{REF2}) já comercializado conclui-se que os resultados apontam para viabilidade do material, tendo em vista os resultados para o CP II R, apontando melhorias físicas, químicas e mecânicas do produto.

Observa-se que o tempo de moagem em laboratório do clínquer de 3h e 30min para 5kg de material foi satisfatório para os resultados encontrados físicos, químicos e mecânicos que sofrem a influência da finura do grão.

O CP II R-6% e o CP II R-14% apresentaram melhorias em todos os ensaios, ao comparar ao CP_{REF2}, e se aproximaram dos valores do CP_{REF}, uma mistura pura, com isso a

introdução do RBRO_{TT} possibilita a redução do uso de matérias-primas na produção do cimento Portland e a reutilização desse resíduo descartado no Meio Ambiente, trazendo uma visão sustentável de produção do cimento. Considerando o percentual de substituição maior conclui-se que o teor ótimo avaliado nessa pesquisa é de 14% de substituição em massa de clínquer para fabricação do cimento.

5.6. Sugestões para trabalhos futuros e limitações da pesquisa

Em decorrência de limitações da pesquisa seguem sugestões para trabalhos futuros de fundamental importância para complementação e prosseguimento das análises realizadas neste trabalho.

- Produção do cimento composto com introdução do RBRO_{TT} com avaliação do ciclo de vida, com aprofundamento no viés de sustentabilidade.
- Produção do cimento composto com a realização do tratamento térmico do RBRO_{TT} junto ao forno rotativo.
- Análise dos cimentos CP II R com a mistura de outros resíduos com características principalmente de retardador de pega.
- Produção do cimento composto com diferentes tempos de moagem do clínquer.
- Análise da formação da etringita em idades avançadas nos cimento Portland.

CAPÍTULO 6

6. REFERÊNCIAS

ACCHAR, W., VIEIRA, F.A., HOTZA, D., Effect of marble and granite sludge in clay materials. **Materials Science and Engineering**. v. 419, p. 306–309, 2006.

AHN, Y.B.; JANG, J.G.; LEE, H.K. Mechanical properties of lightweight concrete made with coal ashes after exposure to elevated temperatures. **Cement and Concrete Composites**. v 72, p. 27-38, 2016.

AIQIN, W.; CHENGZHI, Z.; NINGSHENG, Z. The theoretic analysis of the influence of the particle size distribution of cement system on the property of cement. **Cement and Concrete Materials**, China, v. 29, p. 1721–1726, 1999.

AKALIN O. Eco-Cement Optimization Using Statistical Mixture Design Method. **AC I materials Journal**, v 111, p 391-398. 2014.

AKBULUT, H., GURER, C., CETIN, S., ELMACI, A., Investigation of using granite sludge as filler in bituminous hot mixtures. **Construction and Building Materials**. V.36. p.430–436. 2012.

ALIABDO A. A., ELMOATY M A., ELMOATY A., AUDA E. M. Re-use of waste marble dust in the production of cement and concrete. **Construction and Building Materials**. v50, p 28–41. 2014.

ALONSO, L.M. Avaliação de cimentos ósseos de fosfato de calcio com adições de aluminato e silicato de calcio. Porto Alegre. Tese (Doutorado), Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalurgica e de Materiais. Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2011.

ALYAMAÇ K.E., INCE R. A preliminary concrete mix design for SCC with marble powders, **Construction and Building Materials**. v.23, p.1201–1210. 2009.

AL-AKHRAS, N. M.; ABABNEH, A.; ALARAJI W, A. Using burnt stone slurry in mortar mixes. **Construction and Building Materials**. 2010

AMBROZEWICZ, P.H.L. **Materiais de Construção**. São Paulo: Pini, 2012.

ARUNTAS H., GURU M., DAYI M., TEKIN I. Utilization of waste marble dust as an additive in cement production. **Materials and Design** v. 31, p. 4039–4042. 2010.

ARRIVABENE, L. F.; TENORIO, J. A. S.; ESPINOSA, D. C. R.; PINTO JUNIOR, L. A. B.; OLIVEIRA, J. R. Viabilidade técnica da fabricação de cimento com mistura de escória de aciaria LD e resíduo de granito. REM. Revista Escola de Minas (Impresso) v. 65, p. 241-246, 2012.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR 11.582: Cimento Portland - Determinação da expansibilidade Le Chatelier. Rio de Janeiro. ABNT, 1991a.

_____. NBR 11.578: Cimento Portland Composto. Rio de Janeiro. ABNT, 1991b.

_____. NBR 5.732: Cimento Portland Comum. Rio de Janeiro. ABNT, 1991c.

_____. NBR 5.733: Cimento Portland de alta resistência inicial. Rio de Janeiro. ABNT, 1991d.

_____. NBR 5.735: Cimento Portland de alto-forno. Rio de Janeiro. ABNT, 1991e.

_____. NBR 5.736: Cimento Portland pozolânico. Rio de Janeiro. ABNT, 1991f.

_____. NBR 5.737: Cimentos Portland resistentes a sulfatos. Rio de Janeiro. ABNT, 1992.

_____. NBR 12.989: Cimento Portland branco - Especificação. Rio de Janeiro. ABNT, 1993.

_____. NBR 13.116: Cimento Portland de baixo calor de hidratação - Especificação. Rio de Janeiro. ABNT, 1994.

_____. NBR 7.215: Cimento Portland - Determinação da resistência à compressão. Rio de Janeiro. ABNT, 1996.

_____. NBR NM 23: Cimento Portland - Determinação da massa específica. Rio de Janeiro. ABNT, 2001.

_____. NBR 15.012: Rochas para revestimentos em edificações – Terminologia. Rio de Janeiro. ABNT, 2003.

_____. NBR 15.894-3: Metacaulim para uso com cimento Portland em concreto, argamassa e pasta Parte 3: Determinação da finura por meio da peneira 45 µm. Rio de Janeiro. ABNT, 2017b.

_____. NBR 11.579: Cimento Portland - Determinação da finura por meio da peneira 75 µm (nº 200) - Método de ensaio. Rio de Janeiro: ABNT, 2013.

_____. NBR 5.752: Materiais pozolânicos — Determinação do índice de desempenho com cimento Portland aos 28 dias. Rio de Janeiro: ABNT, 2014a.

_____. NBR 12.653: Materiais pozolânicos - requisitos. Rio de Janeiro: ABNT, 2014b.

_____. NBR 5.751: Materiais pozolânicos - Determinação de atividade pozolânica com cal aos sete dias. Rio de Janeiro, 2015a.

_____. NBR 16.372: Cimento Portland e outros materiais em pó – Determinação da finura pelo método de permeabilidade do ar (método de Blaine). Rio de Janeiro. ABNT, 2015b.

_____. NBR 7.214: Areia normal para ensaio de cimento – Especificação. Rio de Janeiro. ABNT, 2015c.

_____. NBR 16.606: Cimento portland - Determinação da pasta de consistência normal. Rio de Janeiro. ABNT, 2017a.

_____. NBR 16.607: Cimento portland - Determinação do tempo de pega. Rio de Janeiro. ABNT, 2017b.

BACARJI, E., TOLEDO FILHO, R.D., KOENDERS, E.A.B., FIGUEIREDO, E.P., LOPES, J.L.M.P., Sustainability perspective of marble and granite residues as concrete fillers. **Construction and Building Materials**. v.45, p. 1–10, 2013.

BATTAGIN, A. F. Cimento Portland. In: ISAIA, G. C. (Ed.). Concreto: Ciência e Tecnologia. v. 1, São Paulo, SP: IBRACON, 2011. p. 185-232

BRASIL. Ministério de Minas e Energia. Relatório Técnico 33: Rochas Ornamentais e de Revestimento. Secretaria de Geologia, Mineração e Transformação Mineral. Brasília, 2009.

BRASIL. Departamento Nacional de Produção Mineral. Sumário Mineral. Coordenadores Thiers Muniz Lima e Carlos Augusto Ramos Neves Brasília: DNPM, p100, 2015. Disponível em: <<http://www.anm.gov.br/dnpm/publicacoes/serie-estatisticas-e-economia-mineral/sumario-mineral/sumario-mineral-brasileiro-2015>> Acesso em 29 abril 2018.

BEIXING LI, WENQUAN LIANG, ZHEN HE. Study on high-strength composite Portland cement with a larger amount of industrial wastes. **Cement and Concrete Research** v. 32, p. 1341–1344. 2002.

BONCUKUGLU R., İÇELLI O., ERZENEGLU S., KOCAKERIM M. CoMParison of radioactive transmission and mechanical properties of Portland cement and a modified cement with trommel sieve waste. **Cement and concrete research**, v.35, pp.1082-1087, 2005

BULLARD J.W., JENNINGS H.M., LIVINGSTON R.A. Mechanisms of cement hydration. **Cement and Concrete Research**. v. 41, p 1208–1223. 2011.

CALMON, J.L, TRISTÃO, F.A, LORDELLO, F.S.S., DA SILVA, S.A.C., MATTOS, F.V. Reciclagem do resíduo de corte de granito para produção de argamassas. I Encontro Nacional sobre Edificações e Comunidades Sustentáveis. ANTAC. Canela, RS, 1997.

CALMON, J. L., SILVA, S. A. C. Mármore e granito no Espírito Santo: problemas ambientais e soluções. In: DOMINGUES, A. F., BOSON, P. H. G, ALÍPAZ, S. A gestão de recursos hídricos e a mineração. Brasília: Agência Nacional de Águas - ANA, Instituto Brasileiro de Mineração - IBRAM, 2006. p. 199-231. Disponível em: <http://www.ana.gov.br/AcoesAdministrativas/CDOC/CatalogoPublicacoes_2006.asp>. Acesso em: 20 jan. 2017.

CEMBUREAU, 2016. Activity Report 2016. Disponível em: <<https://cembureau.eu/media/1635/activity-report-2016.pdf>> Acesso em: 03 outubro 2017

CENTURIONE, S.L. Influência das características das matérias-primas no processo de sinterização do clínquer Portland. 1993. 155f. Dissertação (Mestrado em Mineralogia e Petrologia) - Universidade de São Paulo, São Paulo, 1993.

CHIODI FILHO; KISTEMANN, D. Perfil de rochas ornamentais e de revestimentos. Relatório técnico 33. Rio de Janeiro. 2009.

CHIODI FILHO; KISTEMANN, D. O Setor de Rochas Ornamentais no Brasil. Informativo. Rio de Janeiro. 2014.

CHOOBBASTI, A.J; KUTANAEI, S.S. Microstructure characteristics of cement-stabilized sandy soil using nanosilica. **Journal of Rock Mechanics and Geotechnical Engineering**. V.9. p.981-988. 2017.

COLLEPARDIM M. A state-of-the-art review on delayed ettringite attack on concrete. **Cement e Concrete Composites**. V. 25, p. 401–407. 2003.

COSTA C.; ALMEIDA C. P.; BORDADO J. C. NUNES A. Estudo de argamassas de base cimentícia por microscopia electrónica de varrimento. **Ciência e Tecnologia dos Materiais**. Lisboa. v.21 n.3-4 jul. 2009.

DAMINELLI, B.L. Conceitos para formação de concretos com baixo consumo de ligantes: controle reológico, empacotamento e dispersão de partículas. 2013. 237p. Tese (Doutorado), Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo, 2013.

DAL MOLIN, D. C. C. Concreto – Ensino, Pesquisa e Realizações. 1 ed. São Paulo: Instituto Brasileiro do Concreto – IBRACON. v.1, p. 345-378, 2005.

DEGEN. M. K., Avaliação de durabilidade de concretos produzidos com utilização de resíduo de beneficiamento de rochas ornamentais tratado termicamente – Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal do Espírito Santo, Centro Tecnológico, 2016.

DIETRICH, Y. P. Durabilidade de concretos produzidos com adição de resíduos provenientes de rochas ornamentais frente à ação de íons cloreto. Dissertação (Mestrado). Universidade Federal do Espírito Santo. Espírito Santo. 2015.

DWECK. J., BUCHLER, P.M., COELHO, A.C.V., CARTLEDGE, F.K. Controle de qualidade de cimento Portland composto por termogravimetria. Anais do 43º Congresso Brasileiro de Cerâmica, Florianópolis, 1999.

EUROPEAN CEMENT RESEARCH ACADEMY - ECRA; Cement Sustainability Initiative, Ed. Development of State of the Art-Techniques in Cement Manufacturing: Trying to Look Ahead; CSI/ECRA Technology Papers 2017. Duesseldorf, Geneva, 2017. Disponível em:

<http://www.wbcdcement.org/pdf/technology/CSI_ECRA_Technology_Papers_2017.pdf>. Acesso em: 3 jan 2018.

ESPÍRITO SANTO. Instituto Estadual de Meio Ambiente e Recursos Hídricos. Secretaria Estadual do Meio Ambiente e Recursos Hídricos. Instrução Normativa nº 019, de 7 de agosto de 2005: Definição dos procedimentos de licenciamento das atividades de beneficiamento de rochas ornamentais. 2005.

FOLGUERAS, M.V; GEMELLI, E.; LOURENCI, S. Uso da difratometria de raios-x para a caracterização de materiais cimentícios. Anais do 47º Congresso Brasileiro de Cerâmica. João Pessoa – PB. p. 2141- 2150. 2003.

GADO, R.A. Preparation of calcium sulfoaluminate-belite cement from marble sludge waste. **Construction and Building Materials**, v 113 p 764–772. 2016

GOBBO, L.A. Aplicação da difração de raios-x e método de Rietveld no estudo de cimento Portland. São Paulo. Tese (Doutorado), Programa de Pós-Graduação em Recursos Minerais e Hidrogeologia da Universidade de São Paulo, 2009.

GRILLO, R.H.F. Estudo da influência de aditivos redutores de água em concretos da construção civil. 2014. 72f. Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal de Alfenas, Poços de Caldas, 2014.

HAN, J.; WANG, K.; SHI, J.; WANG, Y. Mechanism of triethanolamine on Portland cement hydration process and microstructure characteristics. **Construction and Building Materials**, v. 93, p. 457-462, 2015.

INTERNATIONAL LABOR ORGANIZATION (ILO). International chemical safety card on crystalline silica, 2010. Disponível em: <http://www.ilo.org/dyn/icsc/showcard.display?p_card_id=0808>. Acesso em 19 fev 2018.

JOHN, V.M.; CINCOTTO M.A; SILVA, M.G. Cinzas e aglomerantes alternativos. In: FREIRE, W.J.; BERALDO, A.L. (Org.). Tecnologia e Materiais Alternativos de Construção. Campinas. Editora da Unicamp, p 145-187. 2003.

JUENGER M.C.G, WINNEFELD F., PROVIS J.L, IDEKER J.H. Advances in alternative cementitious binders. **Cement and Concrete research** v 41, p.1232-1243, 2011.

KAKALI, G., PERRAKI, T., TSIVILIS, S., BADOGIANNIS, E., Thermal treatment of kaolin: the effect of mineralogy on the pozzolanic activity. **Appl. Clay Sci.** 20, 73–80. 2001.

KALA, F. T., Effect of Granite Powder on Strength Properties of Concrete. **International Journal Of Engineering And Science**. V.2, p 36-50, 2013.

KARASAHIN, M., TERZI, S. Evaluation of marble waste dust in the mixture of asphaltic concrete. **Construction and Building Materials**, v.21, p 616–620, 2007.

KIHARA Y. e CENTURIONE S.L. O cimento Portland. Concreto: ensino, pesquisa e realizações. Ibracon. v 1, p. 293-322, 2005.

KIRGIZ, M.S; Use of ultrafine marble and brick particles as raw materials in cement manufacturing. **Materials and Structures**, v. 48, p 2929–2941, 2015.

KIRGIZ, M.S; Advancements in mechanical and physical properties for marble powder–cement composites strengthened by nanostructured graphite particles. **Mechanics of Materials**, v 92, p 223–234, 2016.

KURDOWSKI, W. Cement and concrete chemistry. Springer. 2014

LAWRENCE P., CYR M., RINGOT E., Mineral admixtures in mortars effect of type, amount and fineness of fine constituents on compressive strength, **Cement and Concrete research**. v35. P. 1092–1105. 2005.

LENORMAND, T., ROZIERE, E., LOUKILI, A., STAQUET, S. Incorporation of treated municipal solid waste incineration electrostatic precipitator fly ash as partial replacement of Portland cement: Effect on early age behaviour and mechanical properties. **Construction and Building Materials**, v 96, p.256–269, 2015.

MA, B.; LI, X.; MAO, Y.; SHEN, X. Synthesis and characterization of high belite sulfoaluminate cement through rich alumina fly ash and desulfurization gypsum. **Ceramics – Silikáty**, v. 57, n. 1, p. 7-13, 2013.

MÁRMOL I., BALLESTER P., CERRO S., MONRÓS G., MORALES J., SÁNCHEZ L. Use of granite sludge wastes for the production of coloured cement-based mortars. **Cement e Concrete Composites** v 32, p.617–622, 2010.

MASHALY A. O., EL-KALIOUBY B. A., SHALABY B. N., AMR M. EL, GOHARY, RASHWAN M.A. Effects of marble sludge incorporation on the properties of cement composites and concrete paving blocks. **Journal of Cleaner Production** v112, p.731-741, 2016.

MASSAZZA, F. Pozzolanic Cements. **Cement e Concrete Composites** v15, p. 185-214. 1993.

MEHTA, P. K. AİTCIN, P. C. Microstructural basis of selection of materials and mix proportions for high strength concrete. In: INTERNATIONAL CONFERENCE ON UTILIZATION OF HIGH STRENGHT CONCRETE, 2., 1990, Berkeley. Anais... Detroit: American Concrete Institute, p. 265-287, 1990. MEHTA P.K. Greening of the concrete industry for sustainable development. **Concrete International**. v. 24, p. 23–8, 2002.

MEHTA P.K, MONTEIRO P.J.M. Concrete: Microstructure, properties, and materials. 3ed. 684p. 2008.

MELO, S.K. Estudo da formação da etringita tardia em concreto por calor de hidratação do cimento. Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal de Goiás, Programa de Pós-Graduação em Geotécnica, Mecânica das Estruturas e Construção Civil. Goiânia, 2010.

MENEZES, R. R, HEBER, S.F., GELMIRE, A. N., LIRA, L.H., FERREIRA, H. S. Use of granite sawing wastes in the production of ceramic bricks and tiles. **Journal of the European Ceramic Society**. v 25, p.1149–1158, 2005.

MILLET, J; HOMMEY, R; BRIVOT, F; **Dosage de la phase vitreuse dans les matériaux pouzzolaniques**. Bull. Liasison Labo P. Et Ch., nº 92, nov-dez, 1977, pp 101-104.

MITTRI, S. H. DE M. Contribuição ao estudo do comportamento de concretos produzidos com resíduo do beneficiamento de rochas ornamentais tratado termicamente em relação aos aspectos mecânicos e de durabilidade – Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal do Espírito Santo, Centro Tecnológico, 2016.

MOURA W.A, GONÇALVES J.P. Utilização do resíduo de beneficiamento de rochas ornamentais (Mármore e Granitos) na construção civil. In: Anais IX Encontro Nacional de Tecnologia do Ambiente Construído. Foz do Iguaçu, Paraná, Brasil, p. 1653–60. 2002.

NITA, C; JOHN, V.M. Materiais pozolânicos: o metacaulim e a sílica ativa. São Paulo: EPUSP, 2007.

INTERNACIONAL ENERGY AGENCY (IEA). Technology Roadmap. Low-Carbon Transition in the Cement Industry. 2018. Disponível em:<<http://www.iea.org/publications/freepublications/publication/TechnologyRoadmapLowCarbonTransitionintheCementIndustry.pdf>>Acesso em: 03 maio 18.

JAIN N. GARG. M.; Effect of Cr (VI) on the hydration behavior of marble dust blended cement: Solidification, leachability and XRD analyses. **Construction and Building Materials**. 2007.

NEERAJ, J. Effect of nonpozzolanic and pozzolanic mineral admixtures on the hydration behavior of ordinary Portland cement. **Construction and Building Materials**. v 27, p 39–44. 2012.

NEVILLE, A.M. Properties of Concrete. Pearson Education Limited. 5th ed. p.887, 2011.

NEVILLE, A.M. Propriedades do Concreto. Bookman. São Paulo. 5ª ed. p.887, 2016.

NEWMAN, J.; CHOO, B. S. (Ed.). Advanced Concrete Technology: constituent materials. Oxford: Elsevier, 2003.

OLIVEIRA, H. M. Cimento Portland. **Materiais de construção**. v1. 5ed. 35-62. 2015

OLIVEIRA, J.D., Análise reológica e de propriedades mecânicas de matrizes cimentícias com adição de resíduo do beneficiamento de rochas ornamentais após tratamento térmico. Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal do Espírito Santo, Centro Tecnológico, 2017a.

OLIVEIRA, D.C; Avaliação da atividade pozolânica de turfa em cimento Portland. Dissertação (mestrado) – Universidade Federal de Alfenas, Poços de Caldas, M.G., 2017b.

PACHECO, R.F.R; Estudo sobre a utilização das escórias de aciaria LD naturais ou modificadas para substituição parcial do cimento ou como adição ao clínquer. Tese (Doutorado). Universidade de São Paulo, 2017.

PAULA, M., O., DE. Potencial de cinza do bagaço da cana de açúcar como material de substituição parcial de cimento Portland. Dissertação (Mestrado). Universidade Federal de Viçosa. 2006.

PONTIKESA Y., ANGELOPOULOS G.N. Bauxite residue in cement and cementitious applications: Current status and a possible way forward. **Resources, Conservation and Recycling** v73, p 53– 63. 2013.

RAMOS T., MATOS A.M, SCHMIDT B., RIO J., SOUSA-COUTINHO J. Granitic quarry sludge waste in mortar: Effect on strength and durability. **Construction and Building Materials**. v 47, p 1001–1009. 2013.

RANA, A., KALLA, P., CSETENYI, L., Sustainable use of marble slurry in concrete. **Journal of Cleaner Production**. v 94, p. 304-311, 2015.

REIS, A. S. Estudo do Aproveitamento do Resíduo de beneficiamento de Rochas Ornamentais na fabricação de Ladrilho Hidráulico Piso tátil. Dissertação (Mestrado). Universidade Federal do Espírito Santo. Espírito Santo, 2008.

RIBEIRO D.V., LABRINCHA J.A., MORELLIA M.R. Potential Use of Natural Red Mud as Pozzolan for Portland Cement. **Materials Research**. v 14. p. 60-66. 2011.

SABOYA F. JR., XAVIER G.C., ALEXANDRE J. The use of the powder marble by-product to enhance the properties of brick ceramic. **Construction and Building Materials**. v. 21. p. 1950–1960. 2007.

SADEK DINA M., EL-ATTAR MOHAMED M., HAITHAM A. ALI. Reusing of marble and granite powders in self-coMPacting concrete for sustainable evelopment. **Journal of Cleaner Production**.v121. p 19-32. 2016.

SAJEDI, F.; RAZAK, H.A. Effects of curing regimes and cement fineness on the compressive strength of ordinary Portland cement mortars. **Construction and Building Materials**, Malásia, v. 25, p 2036–2045, 2011.

SARDOU FILHO, RUBEN. Atlas de rochas ornamentais do estado do Espirito Santo / Ruben Sardou Filho ... [et al.]. Brasília: CPRM, 2013.

SCHEPPER M., BUYSSER K., DRIESSCHE I.V., BELIE N. The regeneration of cement out of Completely Recyclable Concrete: Clinker production evaluation. **Construction and Building Materials**. v. 38. p. 1001–1009. 2013.

SHEN, W.; CAO, L.; LI, Q.; ZHANG, W.; WANG, G. Quantifying CO₂ emissions from China's cement industry. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 50, p. 1004-1012, 2015.

SHI C., A. JIMÉNEZ F., PALOMO A. New cements for the 21st century: The pursuit of an alternative to Portland cement. **Cement and Concrete Research**. v 41, p 750–763. 2011

SILVA, M.G., BATTAGIN, A. F., GOMES, V., Cimentos Portland com adições minerais. In: Materiais de construção civil e princípios de ciências e engenharia dos materiais. IBRACON. 2017.

SIRIRUANG, C.;TOOCHINDA, S.; JULNIPITAWONG, P.; TANGTERMSIRIKUL, S. CO₂ capture using fly ash from coal fired power plant and applications of CO₂-captured fly ash as a mineral admixture for concrete. **Journal of Environmental Management**. V 170, p. 70 – 78, 2016.

SNIC Sindicato Nacional da Indústria do Cimento, 2014. Relatório Anual. Disponível em: <<http://www.snic.org.br/pdf/RelatorioAnual2014final.pdf>>. Acesso em: 24 out 16.

SOARES, R. B. Contribuição ao Estudo da Durabilidade de Concretos Produzidos com a Incorporação de Resíduo do Beneficiamento de Rochas Ornamentais. Dissertação (Mestrado). Universidade Federal do Espírito Santo. Espírito Santo, 2014.

SOUZA, V.C.; RIPPER, T., Patologia, recuperação e reforço de estruturas de concreto. São Paulo, Pini, 1998.

STARK J., WICHT B. Zement und Kalk: Der Baustoff als Werkstoff. Universität Weimar. Birkhäuser Basel, Alemanha, 2000.

SUPINO, S., MALANDRINO, O., TESTA, M., SICA, D. Sustainability in the EU cement industry: the Italian and German experiences. **Journal of Cleaner Production**, v112. p 430 –442, 2016.

SWADDIWUDHIPONG, S.; CHEN, D.; ZHANG, M. H. Simulation of the exothermic hydration process of Portland cement. **Advances in Cement Research**, v. 14, n. 2, p. 61-69, 2002.

TAYLOR, H. F. W. Cement chemistry. Londres: Academic Press. 475p.1990.

TAYLOR, H. F. W.; FAMY, C.; SCRIVENER, K.L. Delayed ettringite formation. . **Cement and Concrete Research**. v 31, p 683-693. 2001

TAVAKOLI D., TARIGHAT A. Molecular dynamics study on the mechanical properties of Portland cement clinker phases. **Computational Materials Science**. v.119, p.65–73. 2016.

TENNICH M., KALLEL A., BEN OUEZDOU M. Incorporation of fillers from marble and tile wastes in the composition of self-compacting concretes. **Construction and Building Materials**. v.91, p.65–70. 2015.

TSAKIRIDIS P.E., AGATZINI-LEONARDOU S., OUSTADAKIS P. Red mud addition in the raw meal for the production of Portland cement clinker. **Journal of Hazardous Materials** v.116. p. 103–110. 2004.

ULIANA, J. G. Tratamento Térmico da Lama do Beneficiamento de Rochas Ornamentais: Aplicação Como Pozolana em Matrizes Cimentícias. Dissertação (Mestrado). Universidade Federal do Espírito Santo. Espírito Santo, 2014.

ULIANA, J. G.; CALMON, J. L.; VIEIRA, G. L.; TEIXEIRA, J. E. S. L.; NUNES, E. Heat treatment of processing sludge of ornamental rocks: application as pozzolan in cement matrices. *Ibracon. Structures and materials journal*. v. 8 n. 2. p. 100-123, 2015.

U.S. Geological Survey (USGS). Mineral commodity summaries 2018: U.S. Geological Survey, 200 p. Disponível em:<
<https://minerals.usgs.gov/minerals/pubs/mcs/2018/mcs2018.pdf>> Acesso em: 03 de maio de 2018.

USÓN A.A., SABIRON A.M.L., FERREIRA G., SASTRESA E.L. Uses of alternative fuel sand raw materials in the cement industry as sustainable waste management options. **Renewable and Sustainable Energy Reviews** v. 23. p. 242–260. 2013.

VARGAS, A. S.; DAL MOLIN, D. C. C.; VILELA, A. C. F.; JALALI, S.; GOMES, J. C. Cinzas volantes álcali-ativadas com solução combinada de NaOH e Ca(OH)₂. *Revista Matéria*, v. 12, n. 3, pp. 462-469, 2007.

WORLD BUSINESS COUNCIL FOR SUSTAINABLE DEVELOPMENT (WBCSD). Global Cement Database on CO₂ and Energy Information – “Getting the Numbers Right” (GNR). 2016. Disponível em: <<http://www.wbcscement.org/GNR-2014/index.html>> Acesso em: 16 jan. 2017.

WORLD BUSINESS COUNCIL FOR SUSTAINABLE DEVELOPMENT (WBCSD). Cement Technology Roadmap 2009: Carbon emissions reductions up to 2050. 2009. Disponível em: <<http://www.wbcscd.org>> Acesso em: 16 mai. 2016.

YEN C.L, TSENG D., LIN T. Characterization of eco-cement paste produced from waste sludges. **Chemosphere** v.84. p. 220–226. 2011.

ZANOTTO, E.D. Ensino e pesquisa em materiais vítreos no Brasil. Seminário sobre Ensino de Metalurgia e Materiais. UFSCar São Carlos, SP. 1991.

ZHANG T., GAO P., WEI J., YU Q. Effectiveness of novel and traditional methods to incorporate industrial wastes in cementitious materials—An overview. **Resources, Conservation and Recycling**. v.74. p.134 – 143. 2013.

VALORI, A. Characterisation of cementitious materials by HNMR. The degree of Doctor of Philosophy from the University of Surrey, England, 2009.

VAZZOLER, J. S. Investigação de potencialidade pozolânica do resíduo de beneficiamento de rochas ornamentais após tratamento térmico para produção de pasta cimentícia. Vitória, 2015. Dissertação (Mestrado), Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil da Universidade Federal do Espírito Santo, 2015.